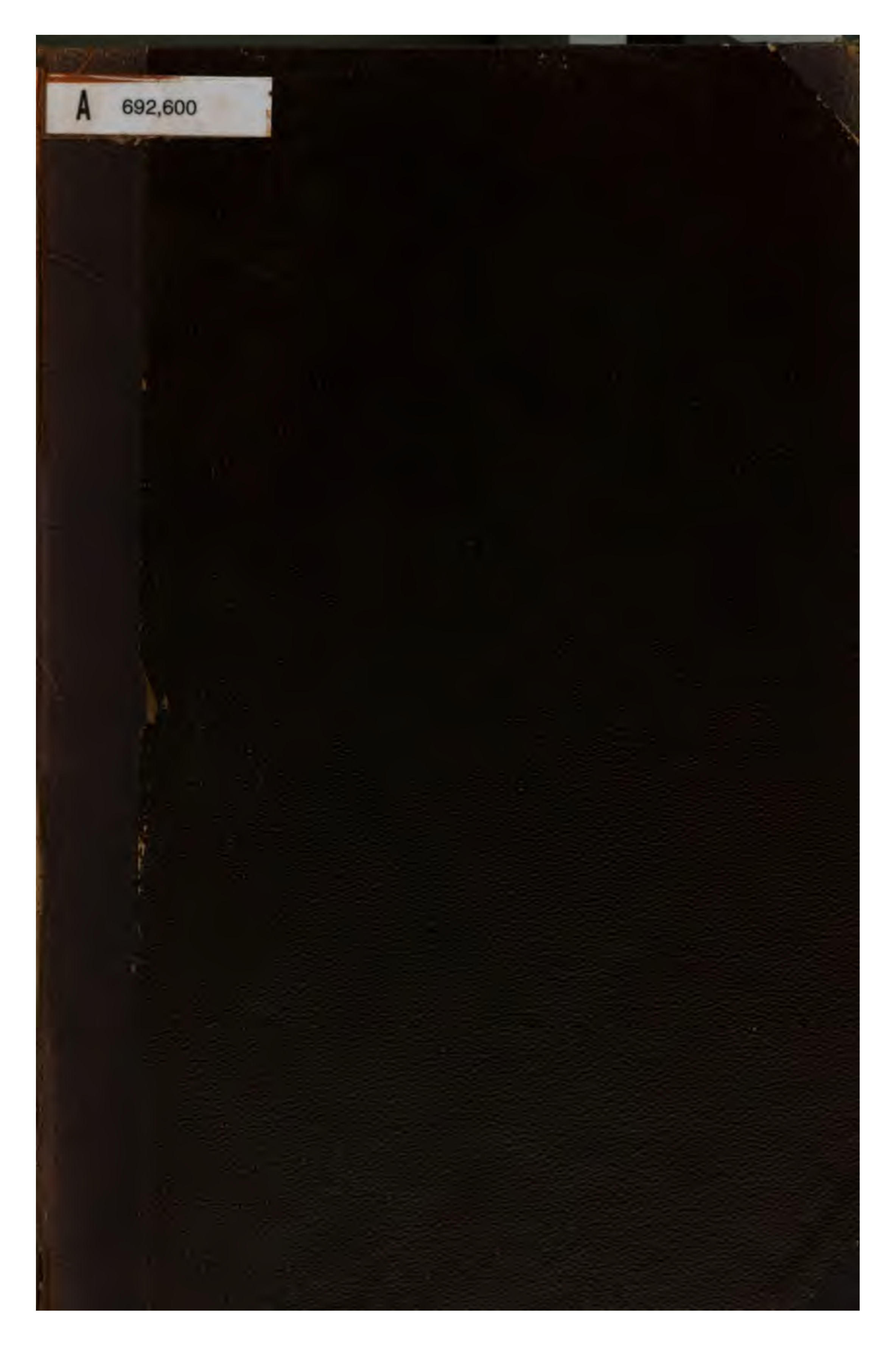
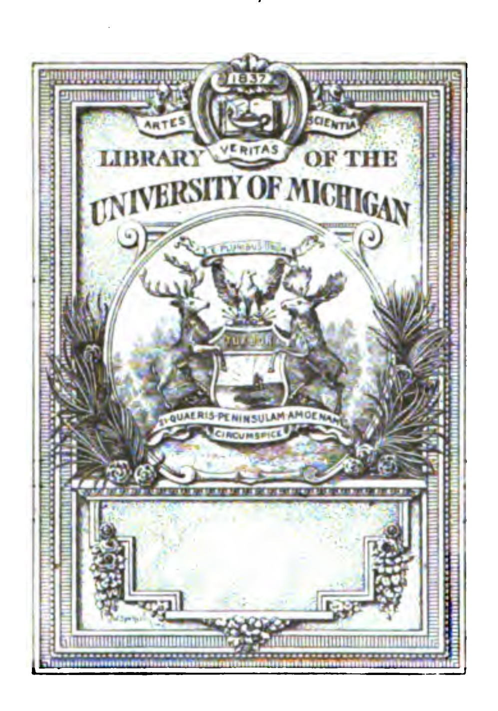
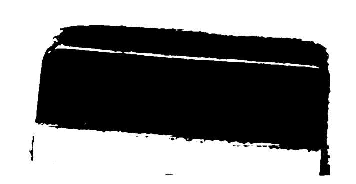





1837
ARTES
SCIENTIA
VERITAS
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE



Braunschweig. PROSPECTUS. März 1873.

Lehrbuch der Chemie

für

den Unterricht auf Universitäten, technischen Lehranstalten und für das Selbststudium.

Von

Dr. E. F. v. Gorup-Besanez,

ordentlicher Professor der Chemie und Director des chemischen Laboratoriums zu der Universität zu Erlangen.

In drei Bänden.

gr. 8. Fein Velinpap. geh.

Erster Band: Anorganische Chemie. Vierte, mit besonderer Berücksichtigung der neueren Theorien vollständig umgearbeitete und verbesserte Auflage. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen und einer farbigen Spectraltafel. Preis 3 Thlr.

Zweiter Band: Organische Chemie. Vierte, mit besonderer Berücksichtigung der neueren Theorien vollständig umgearbeitete und verbesserte Auflage. Mit in den Text eingedruckten Holzstichen. Preis 4 Thlr.

Dritter Band: Physiologische Chemie. Zweite, vollständig umgearbeitete und verbesserte Auflage. Mit einer Spectraltafel und drei Tafeln in Holzstich, den Respirations-Apparat darstellend. Preis 4 Thlr.

Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.

Das vorstehende Werk umfasst in den ersten beiden Bänden, von denen übrigens jeder einzelne ein in sich abgeschlossenes Ganzes bildet, das Gesammtgebiet der Chemie in einer Art der Behandlung, die dem Standpunkte Aller, die eines Elementarlehrbuchs zum Studium der Chemie bedürfen, möglichst genau angepasst ist.

Der erste Band, nun in vierter verbesserter Auflage erschienen, enthält die anorganische oder Experimentalchemie. In diesem Bande, welcher ein dem Umfange nach zwischen den kurzen Grundrissen und den grösseren Hand- und Lehrbüchern die Mitte haltendes Lehrbuch darstellt, ist die Art der Behandlung eine durchaus elementare. Die Grundlehren sind fasslich, ausführlich und, die möglichen Bedenken des Lernenden anticipirend entwickelt, die Darstellung ist eine, so gut es sich mit streng wissenschaftlicher Auffassung verträgt, möglichst populäre, und überall ging das Trachten des Verfassers dahin, dem an chemisches Denken nicht gewöhnten, überhaupt in naturwissenschaftlicher Auffassung ungeübten Jünger zu Hülfe zu kommen. Die neueren Theorien sind eingehend berücksichtigt, den älteren Aequivalentgewichtsformeln überall die atomistisch-molekularen gegenübergestellt und die mit letzteren zusammenhängenden Lehren, in einem eigenen Abschnitt ausführlich und möglichst elementar entwickelt. Das für das Verständniss der Grunderscheinungen so wesentliche Experiment findet in dem vorliegenden Buche eine hervorragende Berücksichtigung. Durch zahlreiche Holz-

stiche, alle wichtigeren Vorlesungsexperimente umfassend, erläutert', ist, um den dogmatischen und abgerundeten Vortrag und Gedankengang nicht störend zu unterbrechen, alles experimentelle Detail in eigene Rubriken zusammengestellt; es enthält eine genaue Beschreibung der zur Erläuterung des Verhaltens der Körper dienenden Versuche, der Bedingungen ihres Gelingens und der zweckmässigsten Art ihrer Ausführung. In diesen Abschnitten hat der Verfasser die Ergebnisse der eigenen vieljährigen Erfahrung und die anderer Chemiker niedergelegt, so dass durch Bearbeitung dieses Theils das Buch zugleich als Leitfaden der experimentellen Technik für jüngere Lehrer der Chemie an Universitäten und anderen Lehranstalten dienen kann.

Der zweite Band, welcher in vierter vollständig umgearbeiteter und verbesserter Auflage erscheint und die organische Chemie enthält, folgt im Allgemeinen denselben Gesichtspunkten. Auch hier hatte der Verfasser vorzugsweise solche Studirende im Auge, die sich mit den Grundlehren der organischen Chemie erst vertraut machen wollen. Die Natur des Gegenstandes erforderte hier ganz besonders eine streng systematische Anordnung des Materials, sowie eine fassliche, eingehende und zugleich übersichtliche Darstellung der für das Studium der organischen Chemie so wichtigen Theorien. Bei dem unaufhaltsamen Vordringen und der steigenden Anerkennung der neueren Theorien, ohne deren Kenntniss kaum mehr eine neuere wissenschaftlich-chemische Abhandlung verstanden werden kann, erschien es unabweisbar, denselben eine besondere Aufmerksamkeit zu widmen.

Der dritte Band: die physiologische Chemie mit Einschluss der Zoochemie enthaltend, in zweiter vollständig umgearbeiteter Auflage erschienen, giebt in möglichst gedrängter Darstellung alle für den Physiologen und Arzt wichtigeren chemischen Thatsachen, die sich auf die chemische Zusammensetzung der Organe des Thierkörpers und seine Functionen beziehen, sowie auch alle berechtigten chemischen Hypothesen über zoochemische Processe, mit Ausschluss aber alles rein physiologischen Details. Bei Bearbeitung dieses dritten Bandes ist vorzugsweise der Standpunkt des wissenschaftlichen Arztes und vorgeschritteneren studirenden Mediciners als Ausgangspunkt genommen. Bei der steigenden Bedeutung des grossen Pettenkofer'schen Respirationsapparates wird es vielen willkommen sein, in dem Buche eine genaue Beschreibung, und auf drei meisterhaft ausgeführten Tafeln in Holzstich, eine getreue Abbildung desselben zu finden.

Holzstiche
aus dem xylographischen Atelier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig.

Papier
aus der mechanischen Papier-Fabrik
der Gebrüder Vieweg zu Wendhausen
bei Braunschweig.

LEHRBUCH

DER

CHEMIE

FÜR DEN UNTERRICHT

AUF

UNIVERSITÄTEN, TECHNISCHEN LEHRANSTALTEN
UND FÜR DAS SELBSTSTUDIUM

BEARBEITET

VON

DR. E. F. v. GORUP-BESANEZ,

ordentlicher Professor der Chemie und Director des chemischen Laboratoriums an der Universität zu Erlangen.

IN DREI BÄNDEN.

ZWEITER BAND:

ORGANISCHE CHEMIE.

VIERTE,

MIT BESONDERER BERÜCKSICHTIGUNG DER NEUEREN THEORIEN VOLLSTÄNDIG UMGEARBEITETE UND VERBESSERTE AUFLAGE.

MIT IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSTICHEN.

BRAUNSCHWEIG,

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1873.

LEHRBUCH

DER

ORGANISCHEN CHEMIE

FÜR DEN UNTERRICHT

AUF

UNIVERSITÄTEN, TECHNISCHEN LEHRANSTALTEN
UND FÜR DAS SELBSTSTUDIUM

BEARBEITET

VON

DR. E. F. v. GORUP-BESANEZ,
ordentlicher Professor der Chemie und Director des chemischen Laboratoriums an der
Universität zu Erlangen.

VIERTE,

MIT BESONDERER BERÜCKSICHTIGUNG DER NEUEREN THEORIEN
VOLLSTÄNDIG
UMGEARBEITETE UND VERBESSERTE AUFLAGE.

MIT IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSTICHEN.

BRAUNSCHWEIG,
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.
1873.

VORWORT ZUR ERSTEN AUFLAGE.

Indem ich den zweiten Band meines Lehrbuches der Chemie hiermit der Oeffentlichkeit übergebe, möge es mir vergönnt sein, die Grundsätze, welche mich bei der Ausarbeitung desselben leiteten, in Kürze darzulegen.

Es giebt wohl kaum einen Zweig der Naturwissenschaften, in welchem „das System" zu grösserer Bedeutung gelangt wäre, wie in der organischen Chemie. Was die organische Chemie Heute ist, ist sie durch die zahlreichen epochemachenden Entdeckungen, die aus der Ausbildung des Systems hervorgewachsen sind. Die Radical- und Typentheorie, die Lehre von der Substitution, selbst aus der Interpretation von Thatsachen grossentheils hervorgegangen, haben den Boden befruchtet, dem gegenwärtig schon so vielverheissende Saaten entsprossen sind. Dieser Sachlage gegenüber die organischen Verbindungen in sogenannte Familien zusammenzufassen, deren Band kein in der chemischen Constitution und den genetischen Beziehungen wurzelndes, sondern ein mehr äusserliches, vielfach auf wenig wesentliche Analogien sich beziehendes ist, scheint mir nicht mehr an der Zeit zu sein. Müssen wir dieses Eintheilungsprincip als Nothbehelf auch heute noch bei jenen Verbindungen anwenden, über deren Constitution bestimmte Anhaltspunkte nicht gewonnen sind, so liegt darin geradezu eine Aufforderung, es da aufzugeben, wo es durch ein rationelles ersetzt werden kann.

Ich habe demgemäss eine systematische Eintheilung überall da in Anwendung gebracht, wo sie möglich war und alle organischen Verbindungen, über deren chemische Constitution bestimmte Ansichten vorliegen, in der Weise in das System eingereiht, dass als Ausgangspunkt der Eintheilung die Radicale fungiren, die selbst wieder in homologe und genetische Reihen gebracht sind. An die

Radicale, welche als Factoren der Eintheilung dieselbe Stellung einnehmen, wie die Elemente im ersten Bande dieses Werkes, schliessen sich alle ihre Verbindungen und Derivate in einer gewissen Reihenfolge unmittelbar an, so dass jedes Radical mit seinen Verbindungen eine Gruppe bildet.

Ebenso werden wohl die meisten Chemiker mit mir darin einverstanden sein, dass gegenwärtig eine eingehendere Betrachtung der Typentheorie in einem Lehrbuche der organischen Chemie nicht mehr fehlen darf. Dies zugegeben, kann der Zweck einer solchen aber kein anderer sein, als der, den Lesern mit dieser Theorie und ihrer Anwendung vollkommen vertraut zu machen. Man mag über ihre Berechtigung zur Herrschaft denken wie man will, so wird man doch nicht läugnen können, dass sie sich für die Fortbildung der organischen Chemie fruchtbringend erwiesen hat. Es ist gar keine Frage mehr, wenn man den Fortschritten dieser Wissenschaft folgen will, muss man die Typentheorie kennen.

Dies wird aber durch eine bloss historische Betrachtung, oder indem man die Theorie nur im allgemeinen Theile, oder in einem Anhange entwickelt, kaum erreicht werden können, sie muss vielmehr an den Verbindungen selbst demonstrirt, sie muss angewendet werden. Ich habe daher nicht nur im allgemeinen Theile die Grundzüge der Typentheorie in ihrer gegenwärtigen Gestalt eingehender, als dies bisher in Lehrbüchern geschehen ist, entwickelt, wobei ich mich einer Methode bediente, die mir bei meinen Vorlesungen schon seit Jahren gute Dienste leistet, sondern auch im speciellen Theile neben jenen der Radicaltheorie, durchwegs die typischen Formeln, häufig auch bei Formelgleichungen, angewendet.

In Bezug auf die Bedeutung der sogenannten rationellen Formeln schliesse ich mich ganz den Ansichten an, die Kekulé darüber in der Einleitung seines Lehrbuches der organischen Chemie so trefflich entwickelt hat. Es kann nicht genug hervorgehoben werden, dass die typischen Formeln die factische Lagerung der Atome in den Verbindungen weder ausdrücken können noch sollen, dass sie wie rationelle Formeln überhaupt nur ein einfacher Ausdruck sind für die chemische Natur der Verbindungen, ihre Metamorphosen und Spaltungen, so dass man bei aller Uebereinstimmung über diese, in Bezug auf den zweckmässigsten und einfachsten Ausdruck dafür recht wohl verschiedener Meinung sein kann. Ich habe daher der Typentheorie in diesem Lehrbuche so wenig ausschliessliche Geltung eingeräumt, dass ich neben den typischen Formeln überall jene der Radicaltheorie, wo solche vorliegen, aufnahm. Ab-

gesehen davon, dass die Typentheorie auf dem Boden der Radicaltheorie wurzelt, hat letztere so wichtige Entdeckungen vermittelt und ist sie so innig mit dem Aufschwunge der organischen Chemie verknüpft, dass man sie ebenso genau kennen muss, wie die Typentheorie, deren Mutter sie ist. Es unterliegt auch gar keinem Zweifel, dass sie viele Beziehungen der organischen Verbindungen ausserordentlich übersichtlich und klar auffasst.

Die Versinnlichung der Basicität oder „Atomigkeit" der Radicale durch über die Formeln gesetzte Kommastriche, halte ich für sehr zweckmässig und das Verständniss der typischen Formeln erleichternd; ich habe sie daher auch überall in Anwendung gebracht. Ebenso habe ich den von Odling und Kekulé entwickelten Ansichten über die gemischten Typen Rechnung getragen, da sie mir ein Fortschritt in der Entwickelung der Typentheorie zu sein scheinen, dagegen konnte ich mich nicht entschliessen, die sogenannten organischen Aequivalente: Ɵ = 12, Θ = 16, Ꞩ = 32 u. s. w. anzuwenden. Dass C, O, S, Se, Te u. s. w. in organischen Verbindungen stets nur in paaren Atomzahlen auftreten, kann man gelten lassen, ohne deshalb für diese Annahme jenen Ausdruck zu wählen. Wenn C_2 = Ɵ ist, so kann ein Ausdruck für den anderen substituirt werden und es wird in einem Elementar-Lehrbuche derjenige den Vorzug verdienen, der keine Veranlassung zu Missverständnissen giebt. Ich gebe gern zu, dass, wenn man die Typen von der Natur der Elemente selbst ableitet, wie dies Kekulé versucht, die Anwendung der Doppeläquivalente als nothwendige Consequenz erscheint; allein wenn man berücksichtigt, dass dieser Versuch sich ausschliesslich auf dem Gebiete theoretischer Speculationen bewegt, über welche die Discussion noch kaum begonnen, viel weniger geschlossen ist und dass erst dann, wenn die der Typentheorie zu Grunde liegenden Anschauungen sich auch für die anorganische Chemie Geltung werden errungen haben, das Verwirrende dieser Bezeichnungsweise wegfällt, — so wird man in einem Elementar-Lehrbuche billigerweise Bedenken tragen müssen, eine Schreibweise zu adoptiren, deren Vortheile für ein solches Werk mindestens sehr problematisch sind, während ihre Nachtheile offen zu Tage liegen. Denn es ist klar, dass sie den Anfänger an der Bedeutung der Aequivalente gar zu leicht irre macht. Dasselbe gilt von den zweifachen Aequivalenten des Eisens, Platins u. s. w. Ich habe sie überall strenge vermieden.

In der Art der Behandlung bin ich dem Grundsatze gefolgt, zwar einen möglichst vollständigen Ueberblick über das bebaute Feld der Doctrin zu geben, dagegen aber nur jene Verbindungen

bei der Einzelbeschreibung eingehender zu berücksichtigen, die theoretisches und praktisches Interesse darbieten. Deshalb habe ich die zahlreichen Substitutionsderivate gewöhnlich nur in schematischen Uebersichten gegeben und nur einzelne derselben besonders hervorgehoben. Ich war ferner bestrebt, diejenigen Beziehungen der organischen Verbindungen hervorzuheben, die für die Physiologie und Pharmacie von Bedeutung sind. Allein ich muss, so wie ich es bereits im Vorworte zum ersten Bande gethan, mit aller Entschiedenheit betonen, dass ich ein Elementar-Lehrbuch der Chemie schreiben wollte, welches nur in der Art der Behandlung dem Standpunkte studirender Mediciner möglichst angepasst erschiene. Mein Buch soll daher weder eine pharmaceutische noch eine physiologische Chemie ersetzen, es soll weder eine Pharmacopoe, noch einen Commentar dazu entbehrlich machen, es enthält von Allem dem, was der Studirende in den Vorlesungen über Pharmacie, Pharmacologie, Pathologie oder Physiologie noch zur Genüge zu hören bekommt, wenig oder nichts. Büchern, welche für das medicinisch- und pharmaceutisch-praktische Bedürfniss berechnet sind, will und kann mein Buch keine Concurrenz machen.

Ebensowenig können analytische Methoden in einem Elementar-Lehrbuche eingehendere Berücksichtigung finden. Wenn ich trotzdem am Schlusse des Bandes die Elementaranalyse abhandelte, so möge man dies mehr als eine dem herrschenden Usus dargebrachte Concession, wie als Ausdruck meiner Ueberzeugung ansehen.

Erlangen, im October 1859.

Der Verfasser.

VORWORT ZUR ZWEITEN AUFLAGE.

Der Zeitraum, welcher zwischen dem Erscheinen der ersten und dieser zweiten Auflage meines Lehrbuches der organischen Chemie liegt, obgleich ein nur wenige Jahre umfassender, war doch lang genug, um eine gänzliche Umarbeitung des Materials nöthig erscheinen zu lassen. Nicht als ob die leitenden Gesichtspunkte, von welchen ich bei der Bearbeitung der ersten Auflage ausging, sich als unhaltbar erwiesen hätten, oder ein Umschwung im Systeme erfolgt wäre; denn meine damals ausgesprochene Ueberzeugung, dass den der Typentheorie zu Grunde liegenden Anschauungen in der organischen Chemie die nächste Zukunft gesichert sei, hat sich vollständig bewahrheitet, — sondern gerade deshalb, weil diese Anschauungen sich seither so fruchtbringend erwiesen und so allgemeine Geltung erlangt haben, dass es nöthig erschien, ihnen auch da Rechnung zu tragen, wo es früher noch zu gewagt gewesen wäre. In Abschnitten der organischen Chemie, wo noch vor vier Jahren kaum die Bauplätze abgesteckt waren, haben sich nun ganze Reihen stattlicher Bauten erhoben: neue Thatsachen, denen ihre Stellung im Systeme von vornherein gesichert war, wurden in überraschender Anzahl zu Tage gefördert, andere bereits gekannte aber isolirt stehende haben nun ihre richtige Deutung gefunden und konnten ins System eingereiht, wieder anderen eine passendere Stelle darin angewiesen werden.

Um das Gesagte zu erläutern, genügt es, darauf hinzuweisen, dass in dem erwähnten Zeitraume die wichtigen Untersuchungen von A. W. Hofmann über die mehratomigen Basen, die Fortsetzung der Untersuchungen von Würtz über die mehratomigen Alkohole, jene von Cahours über die metallhaltigen Radicale, von Kolbe und Kekulé über die organischen Säuren, die Betrachtungen endlich, welche zur Feststellung des Unterschiedes zwischen Atomigkeit

und Basicität der organischen Säuren und zur theoretischen und experimentellen Begründung desselben führten und zahlreiche andere interessante Arbeiten veröffentlicht wurden.

Alle diese Bereicherungen der Wissenschaft mussten in der neuen Auflage in einer Weise berücksichtigt und dem bereits vorhandenen Material assimilirt werden, welche gestattete, die ursprüngliche räumliche Anlage des Werkes nicht mehr, wie durchaus nöthig, zu überschreiten. Dieses konnte natürlich durch einfache Zusätze nicht erreicht werden, sondern verlangte eine mehr oder weniger vollständige Umarbeitung ganzer Kapitel. Doch zeigt ein Blick in das Buch, wie es jetzt vorliegt, dass ich in Bezug auf Anordnung und Darstellung meinem ursprünglichen Plane treu geblieben bin. Weder fand ich in meinen seitherigen Erfahrungen als Lehrer genügende Gründe, davon abzugehen, noch glaubte ich mich dazu gegenüber dem Beifalle berechtigt, den das Buch in seiner früheren Gestalt zu meiner Freude gefunden.

Die Typentheorie hat seither durch die präcise Feststellung des Begriffs von Atom und Molekül und durch die durchgreifende Anwendung der atomistischen und Volumtheorie auf die organischen Verbindungen unzweifelhaft eine solidere Grundlage gewonnen, denn die typischen Formeln erscheinen nun in atomistische Molekularformeln übersetzt und dadurch einer gewissen Willkürlichkeit entkleidet, als nothwendige Consequenz theoretisch-physikalischer Voraussetzungen. Demungeachtet habe ich auch in dieser Auflage die Symbole ausschliesslich im Sinne der Aequivalentgewichte gebraucht. Die Gründe, welche mir für dieses Verfahren in einem an die anorganische Chemie sich unmittelbar anschliessenden Elementarlehrbuche der organischen Chemie zu sprechen schienen und die ich bereits in meiner Vorrede zur ersten Auflage auseinander gesetzt habe, werden nach meiner Ueberzeugung erst dann ihre Geltung verloren haben, wenn die atomistische Theorie auch bei den anorganischen Verbindungen consequent durchgeführt und damit die nothwendige Einheit hergestellt sein wird. Dem weiter Fortgeschrittenen ist es nach den im allgemeinen Theile gegebenen Erläuterungen ohnedies ein Leichtes, die gebrauchten Formeln in atomistische Molekularformeln zu verwandeln.

Dass ich endlich den sogenannten „weiter auflösenden“ Formeln nur wenig Berücksichtigung geschenkt habe, wird mir, wie ich hoffe, nur bei wenigen meiner Fachgenossen zum Vorwurfe gereichen. Ohne den Nutzen derselben unter bestimmten Voraussetzungen in einzelnen Fällen läugnen zu wollen, so halte ich doch für gewiss,

dass damit ein Pfad betreten wird, der am Ende nothwendiger Weise dazu führen muss, die Formeln in ihre Elemente aufzulösen, auch lehrt die Erfahrung, dass diese Formeln, welche ein Ausfluss des Bestrebens sind, möglichst viele Beziehungen auszudrücken, in ihrem Erfolge häufig dazu führen, gar nichts mehr auszudrücken, weil sie den Hauptnutzen der Formeln: die Uebersichtlichkeit, völlig vermissen lassen. Da, wo ich in ihnen einen der Uebersichtlichkeit nicht entbehrenden prägnanten Ausdruck für einen wirklichen Fortschritt unserer Erkenntniss zu erblicken glaubte, wie z. B. wo sie dazu dienlich sind, eine Erklärung des verschiedenen Werthes der typischen Wasserstoffatome in den mehratomigen Säuren zu geben, habe ich sie zu benutzen nicht unterlassen.

Erlangen, im Mai 1864.

Der Verfasser.

VORWORT ZUR DRITTEN AUFLAGE.

Das ausserordentliche Anwachsen des Materials: eine Folge der neue Bahnen beschreitenden Entwickelung der organischen Chemie, gestattet in einem Werke, gleich dem vorliegenden, nicht länger, eine, wenn auch nur in Uebersichten zu gebende Vollständigkeit anzustreben; es nöthigt vielmehr, aus der Fülle sich täglich mehrender, durch immer zahlreichere Kräfte zu Tage geförderter neuer Thatsachen, in sorgfältiger Auswahl diejenigen herauszuheben, welche für die Theorien wesentlich, oder für die angewandten Disciplinen besonders wichtig sind. Dabei halte ich es nicht für überflüssig, wiederholt daran zu erinnern, dass ich ein Elementarlehrbuch schreiben wollte; in einem solchen wird man aber Erörterungen theoretischer Controversen, woran die organische Chemie der Gegenwart so reich ist, sicherlich nicht, wohl aber erwarten dürfen, dass die Theorien selbst, die hier eine so hervorragende Bedeutung besitzen, fasslich und zwar genetisch entwickelt sind. Denn die orga-

nische Chemie liefert in unseren Tagen beinahe das ausschliessliche Substrat für alle Bestrebungen, die sogenannten Affinitätswirkungen tiefer zu begründen und aus elementaren Bedingungen abzuleiten.

Obgleich ich die Ueberzeugung vieler Chemiker theile, dass wir ausser der graphischen, eine zum leichten Verständniss völlig geeignete Form der Darstellung der sogenannten „chemischen Structur“ vorläufig noch nicht besitzen, so beansprucht doch die erstgenannte Form so ungewöhnlich viel Raum, dass ich darauf verzichten musste, sie durchgreifend anzuwenden. Ich habe sie nur bei der Erläuterung der Theorie selbst und sonst in einzelnen Fällen benutzt. Im mündlichen Unterricht kann durch die Demonstration mittelst passender Modelle nachgeholfen werden.

Die ganze neuere organische Chemie, einschliesslich der Theorie der chemischen Structur, fusst bekanntlich auf atomistisch-molekularen Anschauungen. Betrachtet man die letzteren als eine in sich berechtigte Entwickelungsphase der Wissenschaft und lässt man sie zu Worte kommen, so muss man sich auch der durch sie geschaffenen Zeichensprache: der neueren Atomgewichtssymbole bedienen. Denn die älteren Aequivalentgewichte eignen sich dazu in keiner Weise. Ich habe aus diesem Grunde die letzteren nur mehr in der Einleitung und auch hier nur so weit benutzt, als darin von den neueren Theorien nicht die Rede ist, von da ab aber mich ausschliesslich der neueren Atomgewichte (Ꞓ = 12, Ꝋ = 16, Ꞩ = 32 u. s. w.) bedient. Dass der angehende Chemiker mit dieser immer mehr zu allgemeinerer Anerkennung gelangenden Zeichensprache sich ebenso bekannt machen muss, wie mit den älteren Aequivalenten, wird wohl selbst von dem hartnäckigsten Gegner der neueren Theorien zugestanden werden müssen.

Erlangen, im November 1868.

Der Verfasser.

VORWORT ZUR VIERTEN AUFLAGE.

Wenn ein Gebäude dem Bedürfnisse nicht mehr genügt, so pflegt man zunächst durch Anbau zu helfen. Früher oder später kömmt man aber zur Ueberzeugung, dass gründliche Hebung der vorhandenen Mängel nur von einem Neubau zu erwarten ist. Nicht anders verhält es sich mit den Auflagen von Lehrbüchern solcher Doctrinen, welche in rascher Entwickelung begriffen sind. Für welche Doctrin gälte dies aber in höherem Grade, wie für die organische Chemie? Ich habe nicht gezögert, diesen Weg einzuschlagen, als ich ihn für an der Zeit hielt, und glaube ohne Widerspruch zu befürchten, die vorliegende vierte Auflage meiner organischen Chemie als ein völlig neues Buch bezeichnen zu dürfen. Dass der Neubearbeitung die atomistisch-moleculare Theorie und die Vierwerthigkeit des Kohlenstoffs zu Grunde gelegt wurde, wird wohl kaum einer Rechtfertigung bedürfen. Mag man der sogenannten modernen Chemie noch so wenig sympathisch gegenüber stehen, mag man ihre dogmatische Einseitigkeit beklagen, immer wird man zugeben dürfen, dass sie ein Entwickelungsstadium unserer Wissenschaft ist, welches durchgemacht werden, dass sie ein Factor ist, mit welchem man rechnen muss. Ist sie auch sicherlich nicht die volle Wahrheit, und thut sie hie und da Thatsachen Zwang an, so liegen ihr doch, dieses muss anerkannt werden, Ideen zu Grunde, die sich als fruchtbringend legitimirt haben. Je schwankender aber gewisse Grundlagen der neueren Theorien sind, um so nothwendiger erscheint es, neben ihren Lichtseiten auch ihre Schattenseiten und die mancherlei Bedenken, welche sie herausfordern, nicht zu verschweigen, sowie auf ihre Genesis zurückzugehen. Das biblische: „im Anfang war das Wort" durch: „im Anfang war die Vierwerthigkeit des Kohlenstoffs" zu parodiren, wie es hie und da geschieht, halte ich weder für geschmackvoll noch für zweckentsprechend. Ich betrachte es

als eine der Lichtseiten der modernen Chemie, dass sie aus dem Bestreben hervorgegangen ist, an das Vorhandene anknüpfend dieses tiefer zu begründen. Sie kann daher auch nur im Zusammenhange mit den älteren Entwickelungsstadien richtig verstanden und gewürdigt werden.

Diese Gesichtspunkte, die mich bei der Bearbeitung der vorliegenden Auflage leiteten, in Kürze darzulegen, war mir Bedürfniss. In der Auswahl des Gebotenen und in der Art der Darstellung folgte ich denselben Grundsätzen, die bei den früheren Auflagen mein Leitstern waren. Die sogenannten Structurformeln habe ich überall, wo es nöthig schien, vorangestellt, doch habe ich mich durch den Umstand, dass die typischen Formeln nicht mehr „modern" sind, nicht abhalten lassen, sie da zu benutzen, wo sie sich, wie dieses bei Umsetzungsgleichungen häufig der Fall ist, durch gedrängtere Kürze und grössere Uebersichtlichkeit empfehlen.

Erlangen, im März 1873.

Der Verfasser.

Inhaltsverzeichniss.

Specieller Theil.

Erster Abschnitt.

Zweiter Abschnitt.

Den zweiwerthigen Alkoholen der Formel $C_nH_{2n+2}O_2$ entsprechende Säuren.

A. Zweiwerthige einbasische Säuren der Formel $C_nH_{2n}O_3$.

B. Zweiwerthige zweibasische Säuren der Formel $C_nH_{2n-2}O_4$.

C. Zweiwerthige Säuren der Formel $C_nH_{2n-4}O_4$.

D. Dreiwerthige zweibasische Säuren der Formel $C_nH_{2n-2}O_5$.

E. Vierwerthige zweibasische Säuren der Formel $C_nH_{2n-2}O_6$.

Dritter Abschnitt.

Vierter Abschnitt.

Polyvalente Alkohole und ihre Derivate.

Fünfter Abschnitt.

Dritte Gruppe.

Siebenter Abschnitt.

Achter Abschnitt.

Neunter Abschnitt.

Zehnter Abschnitt.

Elfter Abschnitt.

Zwölfter Abschnitt.

EINLEITUNG.

Die chemischen Verbindungen, die wir im ersten Bande dieses Werkes abhandelten, werden anorganische genannt, weil sie sich vorzugsweise in der anorganischen Natur als Bestandtheile der Gesteinsarten, Mineralien, der Luft, des Wassers u. s. w. finden, oder weil sie aus anorganischen Materialien dargestellt werden. Diese Verbindungen sind jedoch keineswegs auf die anorganische Natur ausschliesslich beschränkt, denn mehrere davon sind auch Bestandtheile der Pflanzen und Thiere. Werden pflanzliche oder thierische Stoffe, wie z. B. Holz, Blut u. dgl., verbrannt, so bleiben ihre anorganischen Bestandtheile, weil sie unverbrennlich sind, als Asche zurück. Diese Asche beträgt aber bei den meisten derartigen Stoffen nur wenige Procente, der bei Weitem grössere Antheil derselben ist verbrennlich: er besteht aus organischen Verbindungen. Organische Verbindungen.

Wodurch kennzeichnen sich nun diese organischen Verbindungen?

Wenn wir organische d. h. pflanzliche oder thierische Stoffe in den Kreis der chemischen Untersuchung ziehen, so finden wir, dass sich daraus durch Operationen, nicht unähnlich denjenigen, deren wir uns zur Isolirung anorganischer chemischer Verbindungen aus Gemengen bedienen, zahlreiche Körper darstellen lassen, die alle Merkmale chemischer Individuen an sich tragen.

Mit den anorganischen Verbindungen stimmen sie darin überein, dass sie ihre Bestandtheile, den allgemeinen stöchiometrischen Gesetzen folgend, in unveränderlichen relativen Gewichtsmengen enthalten; dass sie ferner durch ihre gegenseitige Einwirkung auf einander ebensowohl, als auch durch die Einwirkung anorganischer Reagentien Veränderungen und Umsetzungen erleiden, die sich auf die Affinitätsgesetze zurückführen lassen. So wie die anorganischen Verbindungen sind sie endlich theils krystallisirt, theils amorph, zum Theil gasförmig, zum Theil flüssig, — viele sind wohlcharakterisirte Säuren, andere dagegen Salzbasen, wieder andere indifferent.

Auch die Grundstoffe, aus welchen derartige Verbindungen bestehen, sind keineswegs der organischen Natur eigenthümliche, denn sie treten auch als Bestandtheile der anorganischen Körper auf. So enthalten sie Wasserstoff, Sauerstoff, viele auch Stickstoff, einige Schwefel und Phosphor. Alle organischen Verbindungen ohne Ausnahme enthalten aber Kohlenstoff, und es ist ihre Verbrennlichkeit durch ihren Kohlen- und Wasserstoffgehalt bedingt. Da die wenigen Kohlenstoffverbindungen, welche bei den anorganischen Verbindungen abgehandelt zu werden pflegen: Kohlenoxyd, Kohlensäure, Sumpfgas, ölbildendes Gas, Kohlensulfid, ohne dass dadurch irgend einer Thatsache Gewalt angethan würde, ebenso gut bei den organischen Verbindungen beschrieben werden können, so kann man den Kohlenstoff als das organische Element bezeichnen und die organischen Verbindungen als Kohlenstoffverbindungen, die organische Chemie aber als die Chemie der Kohlenstoffverbindungen difiniren.

Alle organischen Verbindungen ohne Ausnahme enthalten Kohlenstoff.

Viele organische Verbindungen sind Bestandtheile pflanzlicher und thierischer Organismen und hier unzweifelhaft Producte des Lebensprocesses; dass aber die Kraft, welche sie hier erzeugt, keine Kraft *sui generis* ist, wie man früher fälschlich glaubte, ergiebt sich einfach daraus, dass wir zahlreiche derartige Verbindungen auch künstlich, d. h. in unseren Laboratorien mit allen ihren Eigenschaften darstellen können. Zahlreichere aber sind noch niemals als Bestandtheile von Pflanzen und Thieren aufgefunden, sondern das Product synthetischer oder analytischer Reactionen. Wir vermögen organische, d. h. Kohlenstoffverbindungen aus ihren Elementen aufzubauen, wir vermögen aber auch complexere organische Verbindungen durch die Einwirkung geeigneter chemischer Agentien in einfacher zusammengesetzte zu spalten, andere Elemente in sie einzuführen etc.

Der Zweck der organischen Chemie als theoretische Wissenschaft ist kein anderer, wie jener der anorganischen Chemie, wie denn überhaupt die Scheidung der Chemie in eine anorganische und eine organische Chemie principiell in keiner Weise, sondern nur durch Zweckmässigkeitsrücksichten gerechtfertigt ist. Der Zweck ist hier wie dort, die Ermittelung der Gesetze, nach welchen die Affinitätswirkungen erfolgen. Da aber viele organische Verbindungen Bestandtheile der Pflanzen und Thiere sind, hier durch den Lebensprocess erzeugt werden und im Organismus vielfach in einander übergehen; da eine der wichtigsten vitalen Functionen: der Stoffwechsel, sich vielfach auf chemische Umsetzungen organischer Verbindungen zurückführen lässt: Umsetzungen, die häufig identisch sind, oder ähnlich mit denjenigen, die wir in diesen organischen Verbindungen in unseren Laboratorien hervorrufen können, so hat das Studium der im pflanzlichen und thierischen Organismus vorkommenden organischen Verbindungen und ihrer Metamorphosen ein bestimmtes physiologisches Interesse. Hieraus ergiebt sich eine Eintheilung der

Eintheilung der organischen Chemie.

angewandten organischen Chemie in Phytochemie oder Pflanzenchemie und Zoochemie oder Thierchemie. Sie beide: die Phytochemie und Zoochemie, sind nothwendige Prämissen der physiologischen Chemie, deren Aufgabe es ist, die chemischen Metamorphosen des Stoffes in den lebenden Organismen zu verfolgen und nachzuweisen.

Bestandtheile der organischen Verbindungen und Gruppirung derselben.

Bestandtheile organischer Verbindungen im weiteren Sinne können *alle* Elemente sein. Dagegen hat man als Bestandtheile jener organischen Verbindungen, die man bisher in pflanzlichen und thierischen Organismen ausschliesslich nachgewiesen hat, nur sechs Grundstoffe: Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel und Phosphor, nachzuweisen vermocht.

Einige dieser organischen Verbindungen enthalten nur zwei dieser Grundstoffe, andere drei, wieder andere vier, noch andere fünf.

Constitution der organischen Verbindungen*).

Bevor wir die Theorien, welche über die Constitution der organischen Verbindungen aufgestellt und zur Geltung gelangt sind, näher ins Auge fassen, erscheint es zweckmässig, den Begriff der Constitution chemischer Verbindungen überhaupt zu erörtern. **Was versteht man unter chemischer Constitution?**

Die Chemiker sind bekanntlich übereingekommen, die durch die Analyse chemischer Verbindungen erhaltenen Resultate, insofern die Analyse das Gewichtsverhältniss der Bestandtheile feststellte, sohin eine quantitative war, nicht in procentischen Gewichtszahlen, sondern in sogenannten Formeln darzustellen, einem einfacheren Ausdrucke der quantitativen Zusammensetzung, basirt auf die Theorie der Verbindungsgewichte oder Aequivalente, oder auf jene der Atome und Moleküle. Dieser einfachere Ausdruck wird durch die Anwendung der chemischen Symbole im Sinne der älteren sogenannten Aequivalente, oder in jenem der neueren Atomgewichte ermöglicht.

Wenn wir z. B. das schwefelsaure Kalium analysiren, so finden wir, dass in 100 Theilen desselben, 44,9 Gewichtstheile Kalium, 18,4 Gewichtstheile Schwefel und 36,7 Gewichtstheile Sauerstoff enthalten sind. Hieraus berechnet sich nach den älteren Aequivalentgewichten die empirische Formel **Empirische Formeln.**

$$KSO_4,$$

welche sagt, dass auf 39,2 Gewichtstheile oder 1 Aeq. Kalium, 32 Ge-

*) Bei den nachfolgenden Betrachtungen sind, jedoch nur bis S. 17 die älteren Verbindungsgewichte oder Aequivalente: C = 6, O = 8, S = 16 etc. benutzt.

wichtstheile oder 4 Aeq. Sauerstoff und 16 Gewichtstheile oder 1 Aeq. Schwefel im schwefelsauren Kalium enthalten sind.

Dies ist einfach das Resultat der Analyse, es ist Thatsache. Durch die Analyse aber und die daraus abgeleiteten empirischen Formeln erhalten wir keinen Aufschluss darüber, in welcher Weise die drei Elemente im schwefelsauren Kalium gruppirt oder gelagert sind. Die Bildungs- und Umsetzungsweisen des schwefelsauren Kaliums veranlassten die Chemiker in der That, anzunehmen, dass im schwefelsauren Kalium zwei nähere Bestandtheile enthalten seien: die Schwefelsäure, SO_3, und das Kaliumoxyd, KO, dass demnach Kalium, Schwefel und Sauerstoff in bestimmter Weise gruppirt sind; dass von den 4 Aeq. Sauerstoff 3 Aeq. mit dem Schwefel in engerer Bindung und 1 Aeq. mit dem Kalium vereinigt seien, und sie drückten diese Ansicht aus durch die dualistische rationelle Formel:

Rationelle Formeln.

$$KO, SO_3,$$

und durch die Bezeichnung schwefelsaures Kaliumoxyd. In derselben Weise verwandelte man die aus der Analyse des salpetersauren Eisenoxyds abgeleitete empirische Formel

$$Fe_2 N_3 O_{18}$$

in die rationelle $Fe_2 O_3, 3 N O_5,$

welche ausdrückt, dass wir uns im salpetersauren Eisenoxyd $Fe_2 O_3$ mit $3 N O_5$, d. h. von den 18 Aeq. Sauerstoff 15 Aeq. mit dem Stickstoff und 3 mit dem Eisen in näherer Bindung denken können.

Eine rationelle chemische Formel ist demnach der Ausdruck für die Anschauung, die wir uns über die Gruppirung der Elemente einer chemischen Verbindung: über ihre näheren Bestandtheile, zunächst aus ihren Bildungsweisen, ihrem Verhalten und ihren Umsetzungen gebildet haben: mit anderen Worten: über ihre chemische Constitution.

Es muss dabei hervorgehoben werden, dass bei allen Untersuchungen über die Constitution chemischer Verbindungen das Gebiet der reinen Thatsachen bereits überschritten und das der Hypothesen betreten ist. Und zwar nicht nur, wenn man von der Lagerung oder Gruppirung, der näheren Bindungsweise „der Atome" einer chemischen Verbindung spricht, demnach die atomistische Theorie hereinbezieht, sondern wenn man überhaupt die näheren Bestandtheile, oder die Bindungsweise der Elemente in einer chemischen Verbindung discutirt. Thatsache ist es, dass wir schwefelsaures Kalium erhalten durch Einwirkung von Schwefelsäure: HSO_4, auf Kalihydrat: KHO_2, dass Schwefelsäure und Kaliumoxyd unter Abscheidung von Wasser zu jener Verbindung, die wir schwefelsaures Kaliumoxyd nennen, zusammentreten, und zwar nach der Formelgleichung: $HSO_4 + KHO_2 = KSO_4 + 2 HO$; Thatsache ist es ferner, dass wir aus ihr, unter Aufnahme der Elemente des Wassers Schwefelsäure und Kalihydrat wieder erhalten können, allein ob der Rest der Schwefelsäure: SO_3, und jener des Kalihydrats: KO, darin wirklich so gelagert sind, wie die rationelle Formel KO, SO_3 voraussetzt, lässt sich

Es sind über die chemische Constitution einer organischen Verbindung verschiedene Anschauungen möglich.

definitiv nicht entscheiden. Je nach den herrschenden Systemen, je nach den Gesichtspunkten, von denen man ausgeht, kann man selbst für so einfache Verbindungen, wie es das schwefelsaure Kalium ist, verschiedene rationelle Formeln aufstellen und man hat es gethan. Nachstehende Formeln des schwefelsauren Kalis geben dafür einen genügenden Beleg:

$$KO, SO_3. — 2(KO) S_2 O_6. — (S_2 O_4) O_2 O_2 K_2.$$

Obgleich eine rationelle Formel immer schon eine gewisse Hypothese in sich schliesst, so kann man doch sagen, dass eine Verbindung, für die eine rationelle Formel nicht aufgestellt wurde und nicht gegeben werden kann, noch nicht studirt ist. Denn eine solche, wenn sie Werth hat, ist nicht aus rein willkürlicher Speculation, sondern stets aus der Kenntniss der Umsetzungen, Spaltungen und der Bildungsweisen der betreffenden Verbindung abgeleitet und giebt sonach, ganz abgesehen von ihrer absoluten Wahrheit, einen einfachen Ausdruck für das chemische Verhalten derselben.

Was die Constitution organischer Verbindungen, in der so eben erläuterten Bedeutung anbelangt, so ist bei der complexen Zusammensetzung derselben, und bei der Mannigfaltigkeit ihrer Umsetzungen und Spaltungen, der Verschiedenheit der Anschauung über ihre rationellen Formeln ein noch weit grösserer Spielraum gegeben, wie bei den anorganischen Verbindungen; andererseits aber kann man hier wo möglich noch weniger wie in der anorganischen Chemie die Frage über die chemische Constitution bei Seite schieben, denn die Zusammensetzung gewisser organischer Verbindungen nöthigt uns, eine verschiedene Gruppirung ihrer Elemente anzunehmen, und einen Ausdruck dafür zu suchen.

Es giebt nämlich zahlreiche organische Verbindungen, welche dieselbe procentische Zusammensetzung besitzen, dieselben Grundstoffe in gleichem Gewichtsverhältnisse enthalten, und für welche daher die gleiche empirische Formel abgeleitet werden kann, die aber demungeachtet in ihren Eigenschaften vollkommen von einander abweichen, die mit einem Worte total verschiedene Körper sind.

Solche Verbindungen nennt man im Allgemeinen isomere (von ἰσομερής, aus gleichen Theilen zusammengesetzt). Hat man Gründe, anzunehmen, dass derartige Körper von gleicher procentischer Zusammensetzung insofern verschiedene empirische Formeln besitzen, als ihre Verbindungsgewichte verschiedene, d. h. Multipla von einander sind, so nennt man sie polymer. **Isomerie.** **Polymerie.**

So besitzen z. B. Aldehyd und Essigäther die gleiche procentische Zusammensetzung, beide enthalten in 100 Theilen: 54,6 Gewichtstheile Kohlenstoff, 9,1 Gewichtstheile Wasserstoff und 36,3 Gewichtstheile Sauerstoff; für beide liesse sich daher die empirische Formel $C_2 H_2 O$, oder $C_4 H_4 O_2$ ableiten. Allein aus dem Studium der beiden Körper ergiebt sich, dass das Verbindungsgewicht des einen doppelt so gross ist, wie das des anderen, dass also in einem Verbindungsgewichte des einen noch

einmal so viel Verbindungsgewichte Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten sind, wie in dem des anderen. In der That gab man dem Aldehyd die empirische Formel $C_4 H_4 O_2$, dem Essigäther die Formel $C_8 H_8 O_4$. Diese beiden Körper sind polymer.

Ebenso sind:

Methylen	$C_2 H_2$
Oelbildendes Gas	$C_4 H_4$
Propylen	$C_6 H_6$
Butylen	$C_8 H_8$
Amylen	$C_{10} H_{10}$

polymere Körper. Ihre Formeln sind Multipla von der einfachsten empirischen Formel CH. In allen diesen Körpern sind auf 6 Gewichtstheile Kohlenstoff 1 Gewichtsthl. Wasserstoff enthalten.

In allen Fällen aber, wo Anhaltspunkte für das Vorhandensein der Polymerie bei gleich zusammengesetzten Körpern fehlen, wo auch ihr Verbindungsgewicht gleich gross ist, bleibt uns, wenn wir der Zusammensetzung einen Einfluss auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften einer Verbindung zugestehen wollen, was als ein unabweisbares Postulat erscheint, nichts übrig, als anzunehmen, dass die näheren Bestandtheile der beiden Verbindungen verschiedene seien, dass sie von einander abweichende rationelle Formeln besitzen. In vielen Fällen lässt sich dies in der That durch gewichtige Gründe stützen, und wir werden hierauf bei zahlreichen Gelegenheiten näher eingehen.

So sind das ameisensaure Aethyl und das essigsaure Methyl zwei Körper von gleicher procentischer Zusammensetzung und gleicher empirischer Formel. Das Verhalten derselben lehrt aber, dass sie beide verschiedene nähere Bestandtheile besitzen.

Die Formel für beide Verbindungen ist empirisch $C_6 H_6 O_4$. Ihre rationelle Formel aber kann folgendermaassen ausgedrückt werden:

$$\left.\begin{matrix} C_2 H O_2 \\ C_4 H_5 \end{matrix}\right\} O_2 \qquad \left.\begin{matrix} C_4 H_3 O_2 \\ C_2 H_3 \end{matrix}\right\} O_2$$

Ameisensaures Aethyl — Essigsaures Methyl

d. h. die erstere Verbindung enthält die näheren Bestandtheile $C_2 H O_2$ (Formyl) und $C_4 H_5$ (Aethyl), die letztere die näheren Bestandtheile $C_4 H_3 O_2$ (Acetyl) und $C_2 H_3$ (Methyl) an O_2 gebunden. Mit dieser Anschauung stehen die Bildungs- und Umsetzungsweisen beider Verbindungen in völligem Einklange. Dieser Art isomere Körper nennt man auch wohl metamere.

Metamerie.

In dem obigen Beispiele kann ein Zweifel darüber, dass die chemische Constitution der beiden Verbindungen eine verschiedene ist, nicht bestehen, welche Verschiedenheit der Anschauung auch über den richtigen Ausdruck derselben sich geltend machen mag; in anderen Fällen fehlen aber alle und jede Anhaltspunkte für die Aufstellung rationeller Formeln, und es bleibt nun hier die Isomerie so lange unerklärt, bis solche Anhaltspunkte gewonnen sind. Gerade solche Fälle machen es am

klarsten, dass wir einen Körper erst dann kennen, wenn wir eine rationelle Formel für ihn aufzustellen vermögen, d. h. wenn wir über seine chemische Constitution eine bestimmte Anschauung gewonnen haben.

Der Ausdruck, welchen wir unseren Anschauungen über die Constitution chemischer Verbindungen geben, ist stets Ausfluss einer bestimmten Theorie: eines Systems. So lag allen früher ausschliesslich üblichen Formeln der anorganischen Chemie das dualistische System zu Grunde. Man dachte sich nämlich die Entstehung der chemischen Verbindungen immer als eine Art Paarung oder Copulation, entweder einfacher chemischer Individuen: der Grundstoffe, oder je zweier vereinigter Gruppen solcher Individuen; auf gleiche Weise deutete man auch alle Umsetzungen. So war im Kaliumoxyd K mit O verbunden, im Wasser H mit O, dagegen im Kalihydrat:

Den rationellen Formeln der anorganischen Chemie lag das dualistische System zu Grunde.

$$KO \text{ mit } HO.$$

In den nachstehenden Salzen und Hydraten paart sich nach dem dualistischen Systeme:

$$KO \quad \text{mit } SO_3$$
$$Fe_2O_3 \text{ mit } 3\,NO_5$$
$$Al_2O_3 \text{ mit } 3\,HO.$$

In den sauren Salzen und Doppelsalzen findet ein ähnliches Verhältniss statt, so betrachtete man das saure schwefelsaure Kaliumoxyd als eine Verbindung von KO, SO_3 mit SO_3, HO,

den Alaun als eine Verbindung von

$$Al_2O_3,\ 3\,SO_3 \text{ mit } KO,\ SO_3$$

u. s. w.

Immer nahm man also in den anorganischen Verbindungen zwei nähere Bestandtheile an, welche entweder einfach, oder selbst Verbindungen sind.

Das dualistische System hat in der anorganischen Chemie lange Zeit unbedingt geherrscht, und es unterliegt auch gar keinem Zweifel, dass es, consequent durchgeführt, zahlreiche Erscheinungen in befriedigendster Weise erklärte.

Wesentlich verschieden gestalteten sich aber die Verhältnisse in der organischen Chemie. Hier ist über die Constitution organischer Verbindungen niemals eine solche Uebereinstimmung der Ansichten erzielt, wie sie in dem dualistischen Systeme der anorganischen Chemie ihren Ausdruck gefunden. Der Grund dieser Erscheinung ist in der viel schwierigeren Deutung der hier ungleich mannigfaltigeren und verwickelteren Erscheinungen zu suchen, die nicht selten eine mehrfache Auslegung auf gleich befriedigende Weise gestatten.

Wichtigere Theorien über die Constitution organischer Verbindungen.

Die bemerkenswerthesten Theorien, welche über die Constitution organischer Verbindungen aufgestellt wurden, sind: 1) die Radicaltheorie, 2) die Typentheorie, und als jüngste Phase 3) die soge-

nannte Theorie der chemischen Structur, die aber wohl richtiger als Theorie der Bindung der Elementaratome bezeichnet würde. Alle diese Theorien hatten wichtige Entdeckungen zum Ausgangspunkte, die der Verallgemeinerung fähig schienen. Sie ruhen daher theilweise wenigstens auf experimenteller Grundlage, und ihr Zweck ist die Interpretation von Thatsachen; allein die Gesichtspunkte sind verschiedene, weil bedingt durch die jeweilige Entwickelungsstufe der Doctrin. Durch Nichts gewinnen wir daher einen klareren Einblick in den Grad der Ausbildung der Chemie, wie durch diese Theorien, die gewissermaassen ihre Geschichte sind. Da sie sich bis zu einem gewissen Grade wenigstens eine aus der anderen entwickeln, so erscheinen sie auch nur im Zusammenhange völlig verständlich, und da endlich auch heute noch die Meinungen über ihre Berechtigung getheilt sind und man noch häufig, selbst wenn man auf dem Standpunkte der neuesten Theorien steht, Ausdrücke gebraucht, die älteren Theorien entlehnt sind, so wäre, selbst für ein Elementarlehrbuch wie das vorstehende, nichts verkehrter, wie die älteren Theorien zu ignoriren, und in dogmatischer Beschränktheit die Genesis der organischen Chemie von ihrer letzten Entwickelungsphase: den sogenannten modernen Theorien, zu datiren. Es erscheint daher unbedingt nothwendig, wenigstens die leitenden Ideen der wichtigeren Theorien kennen zu lernen, und sie im Zusammenhange zu betrachten.

I. Theorie der organischen Radicale.

Begriff organischer Radicale. Ein genaueres Studium der organischen Verbindungen: namentlich ihrer mannigfachen Umsetzungen ergab, dass in vielen derselben gewisse Atomgruppen, d. h. selbst schon zusammengesetzte Körper als nähere Bestandtheile fungiren, die bei verschiedenen Reactionen, welchen man die betreffenden Verbindungen unterwirft, unangegriffen, d. h. vereinigt bleiben, während andere nähere Bestandtheile dabei mannigfache Veränderungen erleiden; dass ferner die bei solchen Reactionen intact bleibenden Atomgruppen sich insofern wie Elemente verhalten, als sie sich nach Art der Elemente mit anderen Elementen vereinigen, und sich wie diese in die verschiedensten Verbindungen übertragen lassen, dass sie endlich Elemente in Verbindungen ersetzen oder vertreten können. Diese stets Kohlenstoff als einen Bestandtheil enthaltenden Atomgruppen nannte man organische, zusammengesetzte Radicale, da man unter der Bezeichnung Radicale schlechthin die Elemente oder Grundstoffe verstand.

Hinweis auf das Ammonium. Ein zusammengesetztes Radical haben wir übrigens bereits in der anorganischen Chemie kennen gelernt: das Ammonium. Obgleich aus NH_4 bestehend, verhält es sich doch ganz so wie ein Metall, wie ein Element. So wie das Kalium giebt es mit Quecksilber ein Amalgam, in seinen Verbindungen zeigt es die vollkommenste Analogie mit den

Verbindungen der Alkalimetalle, seine Salze sind sogar mit denen des Kaliums isomorph; es verbindet sich mit Schwefel, Chlor, Brom, Jod, ganz so wie Kalium oder Natrium, und es kann andere Metalle in Verbindungen vertreten. Wenn wir Ammonium kein organisches Radical nennen, so geschieht es nur deshalb, weil es keinen Kohlenstoff enthält.

Die Bedeutung der Bezeichnung: organische Radicale ist nach dem Erörterten ohne Weiteres verständlich: organische Radicale sind kohlenstoffhaltige Atomgruppen, nähere Bestandtheile organischer Verbindungen, die in diesen dieselbe oder eine ähnliche Rolle spielen, wie die Elemente in den anorganischen Verbindungen. Diejenigen, denen der Gedanke, Atomgruppen sollten sich wie Elemente verhalten können, etwas Widerstrebendes hat, brauchen wir nur daran zu erinnern, dass ja der Begriff der Elemente oder einfachen Radicale nur ein relativer ist, und wir Elemente solche Stoffe nennen, die wir bisher nicht weiter zerlegen konnten. Was uns demnach heute ein einfaches Radical, d. h. ein Element ist, kann morgen ein zusammengesetztes sein.

Die Radicaltheorie fasste die organischen Verbindungen als Verbindungen organischer Radicale unter sich, oder als Verbindungen von organischen Radicalen mit Elementen auf, und ihre Aufgabe war die Ermittelung jener näheren Bestandtheile organischer Verbindungen, welche darin nach Art der Elemente fungiren. Sie definirte daher die organische Chemie als die Chemie der organischen Radicale.

Die Radicaltheorie fasste die organischen Verbindungen analog den anorganischen in dualistischer Weise auf.

Zur Zeit, als die Theorie der organischen Radicale sich entwickelte, war die dualistische, oben angedeutete Auffassung der chemischen Verbindungen noch die ausschliesslich herrschende; es war daher nur naturgemäss, dass diese Auffassung auf die organischen Verbindungen übertragen wurde.

Nachstehende Beispiele werden dies versinnlichen. In einer Reihe organischer Verbindungen kann ein organisches Radical angenommen werden, dessen Zusammensetzung durch die Aequivalentformel C_4H_5 ausgedrückt wird. Dieses Radical hat den Namen Aethyl erhalten. In seinen Verbindungen zeigt es die grösste Analogie mit denen des Kaliums; es ist ein metallähnliches Radical. Nachstehendes Schema, in welchem wir der Kürze halber dem Aethyl das Symbol Ae geben, und natürlich die dualistischen rationellen Formeln benutzen, macht dies anschaulich.

Kalium = K

KO	= Kaliumoxyd
KO, HO	= Kalihydrat
$2KO, S_2O_6$	= Schwefelsaures Kali
KO, HO, S_2O_6	= Saures schwefelsaures Kali
KCl	= Chlorkalium
KBr	= Bromkalium

KS	= Schwefelkalium
KS, HS	= Kaliumsulfhydrat

u. s. w.

Aethyl = Ae = C_4H_5

AeO	= Aethyloxyd.
AeO, HO	= Aethyloxydhydrat
2 AeO, S_2O_6	= Schwefelaures Aethyloxyd
AeO, HO, S_2O_6	= Saures schwefelsaures Aethyloxyd
AeCl	= Chloräthyl
AeBr	= Bromäthyl
AeS	= Schwefeläthyl
AeS, HS	= Aethylsulfhydrat

u. s. w.

Ae, d. h. C_4H_5, spielt demnach dieselbe Rolle wie Kalium; nach der Radicaltheorie sind die Verbindungen des einen wie die des anderen vollkommen analog, die Bestandtheile sind hier wie dort gleich gruppirt. Auch in der Darstellung der Umsetzungen zeigt sich die vollständige Uebereinstimmung. Wenn wir Chloräthyl unter geeigneten Bedingungen mit Kalihydrat zusammenbringen, so erhalten wir Chlorkalium und Aethyloxydhydrat, was wir durch folgende Formelgleichung ausdrücken:

$$AeCl + KO, HO = AeO, HO + KCl;$$

es kann also das Aethyl und das Kalium in Verbindungen sich gegenseitig ersetzen. Wie man sieht, ist die Analogie vollkommen.

Wo möglich noch prägnanter lässt sich der Begriff der organischen Radicale und die Uebereinstimmung der, der dualistischen organischen, und der der Radicaltheorie zu Grunde liegenden Anschauungen, durch die Verbindungen des Cyans erläutern.

Das Aethyl ist ein metallähnliches Radical, das Cyan: C_2N, aber verhält sich vollkommen wie die Salzbildner: Chlor, Brom, Jod und Fluor; es ist factisch ein Salzbildner. Es bildet mit Wasserstoff eine Wasserstoffsäure, mit Metallen Haloidsalze und kann in seinen Verbindungen durch andere Salzbildner vertreten werden. Der wesentlichste Unterschied des Cyans von den anderen Salzbildnern besteht eben darin, dass es ein zusammengesetzter, aus C_2N bestehender Körper ist, während Chlor, Brom und Jod für einfach gehalten werden. Die Analogie der Verbindungen macht nachstehendes Schema anschaulich:

Chlor = Cl		Cyan = C_2N = Cy	
HCl . . .	= Chlorwasserstoff	HCy . . .	= Cyanwasserstoff
KCl . . .	= Chlorkalium	KCy . .	= Cyankalium
NaCl . .	= Chlornatrium	NaCy . .	= Cyannatrium
NH_4Cl .	= Chlorammonium	NH_4Cy .	= Cyanammonium
NiCl . .	= Chlornickel	NiCy . .	= Cyannickel
HgCl . .	= Quecksilberchlorid	HgCy . .	= Quecksilbercyanid
$AuCl_3$.	= Goldchlorid	$AuCy_3$ . .	= Goldcyanid

u. s. w.

Die Verbindungen des Cyans erleiden Umsetzungen, welche denen der Verbindungen der Salzbildner vollkommen analog sind:

Chlornatrium und Schwefelsäurehydrat geben schwefelsaures Natrium und Chlorwasserstoff:

$$2\,NaCl + 2\,(HO)\,S_2O_6 = 2\,(NaO)\,S_2O_6 + 2\,HCl$$

Cyannatrium und Schwefelsäurehydrat geben schwefelsaures Natrium und Cyanwasserstoff:

$$2\,NaCy + 2\,(HO)\,S_2O_6 = 2\,(NaO)\,S_2O_6 + 2\,HCy.$$

Cyankalium und Chlorwasserstoff geben Chlorkalium und Cyanwasserstoff:

$$KCy + HCl = KCl + HCy,$$

es können sich demnach Chlor und Cyan in Verbindungen ersetzen oder vertreten.

Diese Beispiele genügen, um den Begriff organischer Radicale zu erläutern, sie zeigen aber auch, dass die der Radicaltheorie zu Grunde liegende Anschauung von der Gruppirung der Atome, oder der Atomcomplexe in den organischen Verbindungen die dualistische war und die Anordnung der Bestandtheile in selben, mit jener in den anorganischen Verbindungen in vollkommene Uebereinstimmung gebracht wurde, mit dem einzigen Unterschiede, dass bei letzteren einfache, bei ersteren zusammengesetzte Radicale fungirten.

Zusammensetzung der organischen Radicale.

So wie das weiter oben als Beispiel benutzte Aethyl: C_4H_5, wurden zahlreiche andere aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehende Atomgruppen als Radicale aufgefasst. Andere Radicale enthielten wie das oben ebenfalls erwähnte Cyan, Kohlenstoff und Stickstoff als Elementarbestandtheile; wieder andere enthielten Kohlenstoff und Schwefel. Aber auch ternär zusammengesetzte Atomgruppen, z. B. aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, oder aus Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel zusammengesetzte, wurden als Radicale auf Grund ihrer Functionen in den Verbindungen angenommen. Von ganz besonderem Interesse endlich war es, als man in gewissen Verbindungen Atomgruppen als Radicale fungiren sah, welche Metalle enthielten, und zwar in so eigenthümlicher, inniger Weise gebunden, dass diese Metalle durch Reagentien nicht nachzuweisen waren, oder richtiger erst dann nachzuweisen waren, wenn die solche Metalle enthaltenden organischen Verbindungen zerstört, d. h. verbrannt, oder sonst in tief greifender Weise zersetzt waren.

Es liegt nahe, aus dem Begriffe der organischen Radicale zwei Attribute derselben zu folgern, nämlich ihre Unveränderlichkeit und ihre Isolirbarkeit. Was die erstere anbelangt, so genügt es, um das Irrthümliche einer solchen Auffassung zu erkennen, darauf hinzuweisen, dass sie ja als zusammengesetzt erkannt, sohin in ihre Elemente zerlegt sind, und dass man unter Radicalen von vornherein solche Atomgruppen chemischer Verbindungen verstand, welche bei gewissen chemischen Reactionen unangegriffen blieben, was nicht ausschloss, dass

diese selben Atomgruppen bei energischerer Einwirkung bestimmter Agentien Veränderungen erleiden konnten.

Was das zweite Attribut: die Isolirbarkeit, anbetrifft, so durfte man allerdings hoffen, die Radicale zu isoliren, denn wenn es uns gelingt, aus den Kaliumverbindungen das Kalium, aus den Chlorverbindungen das Chlor abzuscheiden, und wenn die organischen Radicale sich wirklich den Elementen gleich verhalten, so lag die Folgerung zur Hand, dass es gelingen müsse, auch die zusammengesetzten Radicale aus ihren Verbindungen abzuscheiden. Zahlreiche, nach dieser Richtung angestellte Versuche hatten aber nicht den gewünschten Erfolg. Zwar gelang es, aus mehreren organischen Verbindungen Atomgruppen von gleicher Zusammensetzung mit den darin angenommenen Radicalen abzuscheiden; aber die so dargestellten Körper zeigten durchaus nicht das Verhalten, das man von ihnen voraussetzen musste. Sie erwiesen sich als sehr indifferent, und liessen ausgesprochene Affinitäten völlig vermissen. Eine eingehendere Untersuchung dieser sogenannten freien Radicale ergab auch bald, dass sie den eigentlichen Radicalen nur polymer waren.

Praktische und theoretische Wichtigkeit der Radicaltheorie.

Die Entwickelung der Theorie der organischen Radicale, deren Principien wir hier in den allgemeinsten Umrissen dargelegt haben, und als deren eigentliche Begründer Liebig und Wöhler anzusehen sind, ist in einem gewissen Sinne die Entwickelung der organischen Chemie selbst. Sie ist der erste und folgenreichste Versuch einer wissenschaftlichen Deutung der Affinitätserscheinungen auf dem Gebiete der organischen Natur. Wichtige, Epoche machende Entdeckungen in der organischen Chemie sind durch sie vermittelt; sie hat die überraschendsten Aufschlüsse über die Beziehungen und den Zusammenhang scheinbar sehr entfernter Stoffe gebracht, sie hat Verbindungen, die man bisher nur als Producte des Lebensprocesses kannte, künstlich darzustellen gelehrt. Sie hat mit einem Worte die organische Chemie, welche bis dahin wenig mehr war, wie ein Aggregat zusammenhangsloser Thatsachen, zu dem Range einer werdenden Wissenschaft erhoben. Einige Beispiele werden die Bedeutung und den Nutzen der Radicaltheorie erläutern.

Durch Destillation der Samen des schwarzen Senfs, *Sinapis nigra*, mit Wasser erhält man ein durchdringend riechendes, blasenziehendes flüchtiges Oel: das ätherische Senföl. Seine empirische Formel ist $C_8 H_5 N S_2$.

Ein genaues Studium dieses Körpers im Lichte der Radicaltheorie ergab, dass man ihn als eine Verbindung zweier Radicale: des Allyls: $C_6 H_5$, und des Rhodans: $C_2 N S_2$, betrachten könne, in welchem Falle seine rationelle Formel

$$(C_6 H_5), (C_2 N S_2) = \text{Rhodanallyl}$$

geschrieben werden musste.

Aus den zerstossenen Knoblauchzwiebeln (*Allium sativum*) erhält man durch Destillation mit Wasser ein anderes, intensiv nach Knoblauch

riechendes Oel: das Knoblauchöl, dessen empirische Formel $C_6 H_5$ S ist. Ein Blick auf die Formel zeigt, dass darin dieselbe Atomgruppe $C_6 H_5$ wiederkehrt, die man im Senföl anzunehmen veranlasst war. Im Knoblauchöl wäre das Radical an S gebunden, dieses Oel wäre daher Schwefelallyl oder Allylsulfid, das Senföl Rhodanallyl oder Allylrhodanid.

Ueberführung von Senföl in Knoblauchöl.

Da das Rhodan: $C_2 N S_2$, sich mit Kalium sehr leicht zu einem schön krystallisirten Salze: zu Rhodankalium, $(C_2 N S_2) K$, vereinigt, so konnte man hoffen, wenn obige Voraussetzungen richtig sind, das Senföl in Knoblauchöl künstlich überzuführen, indem man ersteres mit Schwefelkalium destillirte. Es konnte gelingen, durch doppelten Austausch der Bestandtheile das Rhodan durch Schwefel zu ersetzen, d. h. an das Allyl zu binden, unter gleichzeitiger Bildung von Rhodankalium. Der Erfolg bestätigte diese Voraussetzung. Durch Destillation des Senföls mit Schwefelkalium erhielt man in der That Rhodankalium und Allylsulfid oder Knoblauchöl:

$$(C_6 H_5), (C_2 N S_2) + KS = C_6 H_5 S + (C_2 N S_2) K$$

Allylrhodanid (Senföl) Schwefelkalium Allylsulfid (Knoblauchöl) Rhodankalium

Künstliche Darstellung des Senföls.

Als man später die Jodverbindung des Allyls, das Allyljodid: $C_6 H_5 J$, dargestellt hatte, war ein Weg vorgezeichnet für die künstliche Darstellung des Senföls selbst. Es war vorauszusehen, dass durch Einwirkung von Rhodankalium auf Jodallyl Senföl erhalten würde unter gleichzeitiger Bildung von Jodkalium. Auch hier erwies sich die Voraussetzung als richtig. Man erhält in der That auf diese Weise Senföl:

$$(C_6 H_5), J + (C_2 N S_2) K = (C_6 H_5), (C_2 N S_2) + KJ$$

Allyljodid Rhodankalium Rhodanallyl (Senföl) Jodkalium

Indem man im Senföl die zwei Radicale vereinigt annahm, stellte man allerdings zunächst eine Hypothese auf, allein diese Hypothese stützte sich auf bestimmte Thatsachen, sie bestand die Probe. Indem es gelang, die beiden Radicale in andere Atomgruppen oder Verbindungen überzuführen, war nicht nur allein ein indirecter Beweis für ihre Existenz im Sinne der Radicaltheorie geliefert, sondern es waren dadurch auch die Mittel dargeboten, Verbindungen, deren Zusammenhang Niemand ahnte, künstlich in einander überzuführen, Körper künstlich zu erzeugen, die man vorher auf diesem Wege nicht erhalten konnte. Dass Senföl zufällig ein Körper ist, der eine beschränkte Anwendung findet und dessen künstliche Darstellung daher von keiner praktischen Wichtigkeit ist, erschien von keinem Belange für den principiellen Werth derselben, denn ebenso gut konnte es uns gelingen, durch Schlüsse und Erwägungen, analog den obigen, Methoden zur künstlichen Darstellung von organischen Körpern

zu ersinnen, die, in der Natur sehr sparsam vorkommend, aber als Arzneimittel oder sonst sehr wichtig, eben ihres sparsamen Vorkommens wegen sehr kostspielig sind, dann aber, wenn es gelingt, sie künstlich darzustellen, billiger und leichter zugänglich sein werden.

Als man im Alkohol oder Weingeist das Radical Aethyl: $C_4 H_5$, erschlossen hatte, war damit der Weg zur Darstellung einer Menge neuer Verbindungen gebahnt. Man stellte die Schwefel-, die Cyan-, die Chlor-, die Jodverbindung des Aethyls dar, man erkannte im Aether das Oxyd des Aethyls, in den Naphten der alten Chemie Verbindungen dieses Oxydes mit Säuren, man gewann endlich in dem Jodäthyl ein Mittel, um durch Einwirkung desselben auf Ammoniak sehr merkwürdige organische Basen darzustellen.

Als man im Winter-green-oil oder Gaultheriaöl, dem ätherischen Oele einer auf New-Jersey wachsenden Pflanze: der *Gaultheria procumbens*, eine Verbindung der Salicylsäure mit dem Oxyde des Radicals Methyl: $C_2 H_3$, erkannt hatte, bot seine künstliche Darstellung, die insofern praktisch nicht unwichtig ist, als dieses Oel seines Wohlgeruches halber in der Parfümerie angewandt wird, keine Schwierigkeit mehr dar. Man erhält es durch Destillation von Holzgeist oder Methylalkohol, $C_2 H_4 O_2$, mit Salicylsäure und Schwefelsäure; umgekehrt hat man in der Destillation desselben mit Kali ein Mittel, um reinen Holzgeist zu gewinnen.

Während Berzelius und die deutsche chemische Schule die Radicaltheorie mehr und mehr auszubilden bemüht waren, wurden von französischen Chemikern bei dem Studium organischer Verbindungen Thatsachen ermittelt, welche auf ihr Verhalten gegen gewisse Agentien ein ganz neues Licht warfen und neue Gesichtspunkte eröffneten.

Lehre von der Substitution.

Entwickelung der Lehre von der Substitution.

Indem man das Verhalten gewisser organischer Verbindungen gegen Chlor studirte, machte man die wichtige Beobachtung, dass dieselben bei der Einwirkung dieses Elements Wasserstoff verlieren, der an Chlor gebunden als Salzsäure fortgeht, während für jedes auf diese Weise austretende Aequivalent H ein Aequivalent Cl in die organische Verbindung eintritt. Auf diese Weise entstehen chlorhaltige organische Verbindungen, die, obgleich chlorhaltig, im Allgemeinen noch den Charakter ihrer Muttersubstanz, aus der sie entstanden sind, besitzen. War die letztere eine Säure, so sind sie Säuren, war sie eine Base, so sind sie Basen. Der Charakter der Verbindung erscheint nicht verändert, obgleich, so kann man es sich denken, an die Stelle von Wasserstoff Chlor getreten ist, obgleich im Sinne der elektrochemischen Theorie an die Stelle des eminent elektropositiven Wasserstoffs, das ebenso eminent elektronegative Chlor getreten ist. Nicht minder merkwürdig ist es, dass dieses, einen Bestandtheil organischer Verbindungen bildende Chlor

durch die gewöhnlichen Reagentien nicht nachweisbar ist, woraus hervorgeht, dass es in der organischen Verbindung eine eigenthümliche Stellung einnehmen muss.

Ein weiteres Studium der organischen Verbindungen ergab ferner, dass ähnlich dem Chlor sich Brom und Jod verhalten, dass auch diese Salzbildner den Wasserstoff in organischen Verbindungen Aequivalent für Aequivalent substituiren, ja dass selbst zusammengesetzte Körper, wenn man will Radicale, wie Untersalpetersäure, NO_4, schweflige Säure, SO_2, Amid, NH_2, den Wasserstoff in organischen Verbindungen ersetzen können.

Durch diese sehr merkwürdigen Thatsachen war es ausser Zweifel gesetzt, dass der Wasserstoff in den organischen Verbindungen eine besondere Beweglichkeit besitzen müsse; zugleich aber wurde daraus gefolgert, dass die Stellung des Wasserstoffs darin eine eigenthümliche und für den Charakter der Verbindung maassgebende sein müsse.

Indem wir auf Essigsäure, $C_4H_4O_4$, Chlor einwirken lassen, erhalten wir je nach der Dauer und Art der Einwirkung:

$$C_4H_4O_4 + 2\,Cl = C_4H_3ClO_4 + HCl$$

Monochloressigsäure

$$C_4H_4O_4 + 4\,Cl = C_4H_2Cl_2O_4 + 2\,HCl$$

Dichloressigsäure

$$C_4H_4O_4 + 6\,Cl = C_4HCl_3O_4 + 3\,HCl$$

Trichloressigsäure

Alle diese Säuren zeigen noch den Charakter und die Basicität der Essigsäure. Sie liefern wohlcharakterisirte krystallisirbare Salze. Das Chlor ist aber in ihnen durch die gewöhnlichen Reagentien nicht nachweisbar.

Durch die Einwirkung von Chlor auf Anilin, eine organische Base, $C_{12}H_7N$, erhält man

$C_{12}H_6ClN$ = Monochloranilin
$C_{12}H_5Cl_2N$ = Dichloranilin
$C_{12}H_4Cl_3N$ = Trichloranilin

Lässt man auf Phenol: $C_{12}H_6O_2$, rauchende Salpetersäure einwirken, so erhält man Trinitrophenol: $C_{12}H_3(NO_4)_3O_2$, d. h. Phenol, in welchem 3 Aeq. H durch 3 Aeq. NO_4 (Untersalpetersäure) ersetzt oder substituirt sind, nach der Formelgleichung:

$$\underset{\text{Phenol}}{C_{12}H_6O_2} + \underset{\text{3 Aeq. Salpetersäure}}{3\,HNO_6} = \underset{\text{Trinitrophenol}}{C_{12}H_3(NO_4)_3O_2} + 6\,HO$$

Aus diesen Thatsachen musste der Schluss gezogen werden, dass in den organischen Verbindungen der Wasserstoff sich als ein, loser wie die übrigen, gebundenes Element verhalte, indem er durch Chlor, Brom, Jod, Untersalpetersäure, schweflige Säure, Amid und andere Atomencomplexe mehr oder weniger leicht vertreten werden kann. Zugleich aber konnte daraus gefolgert werden, dass der Charakter der organischen Verbindungen bis zu einem gewissen Grade weniger von der Natur ihrer Bestandtheile, als vielmehr von der Stellung, welche letztere einnehmen, abhängig ist. Damit war aber auch dargethan, dass die in orga- Hauptsätze der Substitutionstheorie.

nischen Verbindungen angenommenen organischen Radicale für ihren Charakter nicht allein maassgebend sein können, da eine Vertretung des Wasserstoffs im Radicale durch Chlor, Brom, Jod, durch Untersalpetersäure ihn nicht wesentlich beeinflusst; substituirte d. h. andere Elemente enthaltende Radicale mithin ähnlich fungiren wie die primären.

Später ermittelte man, dass so wie der Wasserstoff in organischen Verbindungen durch Cl, Br, J u. s. w. ersetzt werden kann, so umgekehrt Cl, Br, J u. s. w. wieder durch Wasserstoff substituirt werden können.

Die Lehre von der Substitution führte durch Verallgemeinerung der ihr zu Grunde liegenden Thatsachen in Frankreich zu zwei Theorien, aufgestellt von jenen Chemikern: Dumas und Laurent, die uns mit den der Substitutionstheorie zu Grunde liegenden Thatsachen vorzugsweise bekannt gemacht hatten: zur sogenannten älteren Typentheorie von Dumas, und zu Laurent's Kerntheorie. Keine von diesen beiden Theorien ist zu allgemeinerer Geltung gelangt; sie bilden aber mehr oder weniger die Brücke zu den neueren Anschauungen, und es lassen sich darin die Keime der letzteren unschwer erkennen.

Hier mag es daher genügen, den Grundgedanken dieser Theorien aufzuzeigen. Nach diesen Theorien erscheinen die organischen Verbindungen gewissermaassen als ein Bau, dessen Baumaterialien oder richtiger Bausteine die in bestimmter Weise aneinander gefügten Atome der Verbindung repräsentiren. Wird aus einem solchen Baue ein einziger Baustein herausgenommen, ohne ersetzt zu werden, so fällt er in sich zuzusammen: der Charakter der Verbindung ist ein anderer geworden; tritt aber an die Stelle des herausgenommenen Bausteins ein anderer wenngleich von verschiedenem Material, aber der gleichen Function fähig, so bleibt der Bau und sein Charakter erhalten. Um ein Beispiel zu wählen: wenn man aus einer Dachconstruction einen wesentlichen Balken entfernt, so wird die Gleichgewichtslage derselben aufgehoben. Ersetzt man aber den Holzbalken durch einen eisernen, so bleibt sie intact. Verbindungen, welche eine gleich grosse Anzahl von Atomen auf dieselbe Weise vereinigt enthalten, gehören nach Dumas demselben chemischen Typus an: sie zeigen dieselben Fundamentaleigenschaften.

Laurent verglich die organischen Verbindungen mit einer geometrischen Figur, deren Kanten und Ecken durch aneinandergelagerte Atome gebildet werden. Es kann dem Gerüste kein Atom entzogen werden, ohne dass es zusammenfällt; tritt dagegen an die Stelle des entzogenen Atoms ein anderes, so bleibt es erhalten (Kerne). Ausserhalb des Kerns können sich andere Atome anlagern, ja denselben sogar vollständig umhüllen. Solche zusammengesetztere Verbindungen sind dann ähnlich wie die Krystalle durch mechanische Mittel, durch chemische Einwirkungen spaltbar. Die Theorie unterschied Haupt- und Nebenkerne, abgeleitete (substituirte) Kerne u. s. w.

Eine grössere Geltung erlangte die

Theorie der Typen von Williamson und Gerhardt.

Diese Theorie ist im Wesentlichen eine Verschmelzung der Theorie der organischen Radicale, der dualistischen Anschauung entkleidet, mit der Substitutionstheorie. In ihrer consequenten Durchführung basirt sie aber auch zugleich auf die in neuerer Zeit zur Ausbildung gelangten Begriffe von Atom und Molekül, und verlangt daher die Anwendung der neueren Atom- und Molekulargewichte mit ihren räumlichen Beziehungen. Ihre Formeln sind atomistisch-molekulare. Wir werden daher von nun an uns der Symbole im Sinne der neueren Atomgewichte ausschliesslich bedienen *), und verweisen im Uebrigen bezüglich der neueren, hier zur Anwendung kommenden Theorien auf den I. Bd. dieses Werkes (4te Aufl.) S. 371 u. ff.

Sehr wichtige Untersuchungen von A. W. Hofmann und A. Würtz ergaben, dass durch Einwirkung gewisser Verbindungen organischer Radicale auf Ammoniak, eine bekanntlich anorganische Verbindung, der Wasserstoff in letzterem, ganz oder zum Theil durch diese organischen Radicale ersetzt werden könne und dass auf diese Weise Verbindungen entstehen, die mit dem Ammoniak die grösste Analogie, noch ganz seinen Charakter zeigen. Wenn wir z. B. auf Ammoniak Jodäthyl, C_2H_5J, einwirken lassen, so erhalten wir Jodwasserstoffsäure und Aethylamin, nach folgender Formelgleichung: Zusammengesetzte Ammoniake.

$$C_2H_5J + H_3N = JH + C_2H_5, H_2N,$$

was wir übersichtlicher auch so ausdrücken können.

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5' \\ J \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix} H \\ J \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C_2H_5' \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$$

Jodäthyl Ammoniak Jodwasserstoff Aethylamin

indem es dadurch anschaulicher wird, dass im Ammoniak 1 At. H gegen die Atomgruppe Aethyl ausgetauscht ist.

Das Aethylamin riecht scharf, dem Ammoniak sehr ähnlich, ist stark alkalisch, giebt mit Salzsäuredämpfen weisse Nebel, bildet Salze ähnlich dem Ammoniak, kurz, ist dem Ammoniak so nahe verwandt, dass es gar nicht leicht ist, es davon zu unterscheiden.

Aethylamin: C_2H_5, NH_2 oder $\left.\begin{matrix} C_2H_5' \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$, mit Bromäthyl behandelt, giebt Bromwasserstoffsäure und Diäthylamin:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5' \\ Br \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C_2H_5' \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix} H \\ Br \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C_2H_5' \\ C_2H_5' \\ H \end{matrix}\right\} N$$

Bromäthyl Aethylamin Bromwasserstoff Diäthylamin

*) C = 12, O = 16, S = 32, u. s. w.

Diäthylamin endlich, mit Bromäthyl behandelt, giebt Bromwasserstoff und Triäthylamin:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5'\\Br\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_2H_5'\\C_2H_5'\\H\end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix}H\\Br\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_2H_5'\\C_2H_5'\\C_2H_5'\end{matrix}\right\} N$$

Bromäthyl Diäthylamin Bromwasserstoff Triäthylamin

Ebenso können wir auch, und zwar auf ähnliche Weise, die 3 At. H im Ammoniak durch drei verschiedene Radicale substituiren. So ist Methyl-Aethyl-Amylamin Ammoniak, in welchem 1 At. H durch Methyl: CH_3, 1 At. H durch Aethyl: C_2H_5, und 1 At. H durch Amyl: C_5H_{11}, vertreten ist. Die empirische Formel dieser Verbindung, $C_8H_{19}N$, muss also, um den genetischen Zusammenhang mit dem Ammoniak hervortreten zu lassen, geschrieben werden:

$$\left.\begin{matrix}C\,H_3'\\C_2H_5'\\C_5H_{11}'\end{matrix}\right\} N$$

Derartiger „Ammoniake“, in welchen der Wasserstoff ganz oder zum Theil durch organische Radicale substituirt ist, ist nun eine grosse Anzahl dargestellt, und wenn wir diese Verbindungen Ammoniake nennen, so giebt uns ihre Bildung und ihr Typus dazu sicherlich eine gewisse Berechtigung; ihr ganzes Verhalten ist das des Ammoniaks, ihre Muttersubstanz unzweifelhaft das letztere.

Das Ammoniak ist ein Typus im Sinne der neueren Typentheorie; von seinem Moleküle lässt sich eine grosse Anzahl organischer Verbindungen, durch Substitution des Wasserstoffs durch organische Radicale, ungezwungen ableiten.

Die Williamson'sche Typentheorie leitet alle organischen Verbindungen von gewissen als Typus dienenden einfachen anorganischen Verbindungen durch Eintreten von organischen Radicalen an die Stelle von Wasserstoff ab.

Die Entdeckung dieser sogenannten Ammoniakbasen und ihre Deutung als substituirte Ammoniake, ist der eigentliche Ausgangspunkt für die Williamson-Gerhardt'sche Typentheorie geworden. Nachdem nämlich die Anschauung, gewisse organische Verbindungen in dieser Weise von dem Ammoniak abzuleiten, als eine berechtigte anerkannt war, lag es nahe, einen Schritt weiter zu thun und zu versuchen, ob sich nicht andere Classen organischer Verbindungen auf die Moleküle anderer anorganischer Verbindungen als Typen in dem Sinne beziehen liessen, dass man sie sich durch Vertretung des Wasserstoffs dieser Typen durch organische Radicale entstanden dächte. Die neuere Typentheorie versuchte in der That von gewissen Muttersubstanzen: den Molekülen der sogenannten Typen, die Moleküle aller organischen Verbindungen durch Einführung von organischen Radicalen an die Stelle des Wasserstoffs abzuleiten.

Typus Wasser.

So leitete die Theorie eine grosse Anzahl organischer Verbindungen von einem Molekül Wasser:

$$H_2O \text{ oder } \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O$$

in ähnlicher Weise ab, wie die Ammoniakbasen von 1 Molekül Ammoniak abgeleitet werden. So schrieb man dieser Theorie gemäss die Formel der Essigsäure, $C_2H_4O_2$:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3O' \\ H \end{matrix}\right\} O,$$

die Formel des Aethylalkohols, C_2H_6O: $\left.\begin{matrix} C_2H_5' \\ H \end{matrix}\right\} O$. Essigsäure erschien demgemäss als 1 Molekül Wasser, in welchem 1 At. H durch C_2H_3O: das Radical Acetyl, substituirt war; Alkohol als 1 Molekül Wasser, in welchem 1 At. H durch das Radical Aethyl: C_2H_5, ersetzt war. So schrieb die Theorie Essigsäureanhydrid $\left.\begin{matrix} C_2H_3O' \\ C_2H_3O' \end{matrix}\right\} O$, Aether $\left.\begin{matrix} C_2H_5' \\ C_2H_5' \end{matrix}\right\} O$; in Essigsäureanhydrid erschienen demnach beide Atome H des Wassermoleküls durch C_2H_3O (Acetyl), in Aether durch C_2H_5 (Aethyl) substituirt u. s. w.

Wenn dem Typus Wasser die gleiche innere Berechtigung zugestanden werden soll, wie dem Typus Ammoniak, so müssen die von dem erstgenannten Typus abgeleiteten organischen Verbindungen in gleich inniger Beziehung zu ihrem Typus stehen, wie die substituirten Ammoniake zum Ammoniak; d. h. sie müssen sich mehr oder weniger direct auch genetisch daraus ableiten lassen. Berechtigung desselben.

Wir müssen, um Beispiele zu wählen, die Essigsäure, wenn ihre typische Formel $\left.\begin{matrix} C_2H_3O' \\ H \end{matrix}\right\} O$ innere Berechtigung haben soll, ebenso direct und in analoger Weise aus Wasser gewinnen können, wie wir das Aethylamin aus Ammoniak erhalten. In der That erhalten wir Essigsäure, wenn wir auf Acetylchlorid: $C_2H_3O\,Cl$ (die Chlorverbindung des Radicales der Essigsäure), Wasser einwirken lassen, und zwar nach einem der Aethylaminbildung ganz analogen Schema:

$$\underset{\text{Acetylchlorid}}{\left.\begin{matrix} C_2H_3O' \\ Cl \end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Wasser}}{\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O} = \underset{\text{Essigsäure}}{\left.\begin{matrix} C_2H_3O' \\ H \end{matrix}\right\} O} + \underset{\text{Salzsäure}}{\left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}}$$

Aethylalkohol, $\left.\begin{matrix} C_2H_5' \\ H \end{matrix}\right\} O$, erhalten wir zwar nicht durch Einwirkung von Chlor- oder Jodäthyl auf Wasser, allerdings aber durch Einwirkung von Chlor- oder Jodäthyl auf Kalihydrat; Kalihydrat kann aber selbst wieder als ein Molekül Wasser angesehen werden, in welchem 1 At. H durch 1 At. Kalium substituirt ist:

$$\underset{\text{Aethylchlorid}}{\left.\begin{matrix} C_2H_5' \\ Cl \end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Kalihydrat}}{\left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O} = \underset{\text{Alkohol}}{\left.\begin{matrix} C_2H_5' \\ H \end{matrix}\right\} O} + \underset{\text{Chlorkalium}}{\left.\begin{matrix} K \\ Cl \end{matrix}\right\}}$$

So erhalten wir Essigsäureanhydrid, $\left.\begin{matrix} C_2H_3O' \\ C_2H_3O' \end{matrix}\right\} O$, allerdings nicht durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Essigsäure, etwa nach der Gleichung

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O'\\ Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_2H_3O'\\ H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_3O'\\ C_2H_3O'\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}Cl\\ H\end{matrix}\right\}$$

wohl aber, indem wir Acetylchlorid auf essigsaures Natrium, d. h. auf ein essigsaures Salz einwirken lassen, in welchem der nicht dem Radicale angehörige, der sogenannte „typische“, d. h. dem Wasserreste des Wassermoleküls angehörige Wasserstoff durch Natrium ersetzt ist:

$$\underset{\text{Acetylchlorid}}{\left.\begin{matrix}C_2H_3O'\\ Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Essigs. Natrium}}{\left.\begin{matrix}C_2H_3O'\\ Na\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Essigsäureanhydrid}}{\left.\begin{matrix}C_2H_3O'\\ C_2H_3O'\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Kochsalz}}{\left.\begin{matrix}Na\\ Cl\end{matrix}\right\}}$$

Offenbar wird durch die ausgesprochenen Affinitäten der Metalle zum Chlor die Umsetzung in diesen und allen ähnlichen Fällen begünstigt.

Nach diesen Beispielen, die wir unschwer um ein Bedeutendes vermehren könnten, kann dem Typus Wasser innere Berechtigung nicht abgesprochen werden, wobei freilich nicht verschwiegen werden darf dass, während die substituirten Ammoniake die grösste Aehnlichkeit mit dem Ammoniak selbst zeigen, dies für die vom Typus Wasser abgeleiteten Verbindungen nur in sehr beschränktem Maasse gilt.

Typus Wasserstoff.

Eine grosse Anzahl organischer Verbindungen enthält nur Kohlenstoff und Wasserstoff als Elementarbestandtheile (Kohlenwasserstoffe, Hydrocarbüre). Es ist klar, dass derartige Verbindungen weder auf den Typus Ammoniak, noch auf den Typus Wasser bezogen werden können. Für diese Hydrocarbüre zunächst, aber auch für gewisse andere organische Verbindungen stellte die Theorie

den Typus Wasserstoff, d. h. 1 Molekül Wasserstoff

$$\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}$$

auf*) und leitete davon eine Anzahl organischer Verbindungen durch Vertretung eines oder beider Atome Wasserstoff durch organische Radicale ab. So betrachtete die Typentheorie das Grubengas (Methan): CH_4, als $\left.\begin{matrix}CH_3'\\ H\end{matrix}\right\}$, d. h. als 1 Molekül Wasserstoff, in welchem 1 At. H durch das Radical Methyl, CH_3, ersetzt erschien, als Methylhydrür, den Kohlenwasserstoff: C_2H_6 (Aethan), als $\left.\begin{matrix}C_2H_5'\\ H\end{matrix}\right\}$, als Aethylhydrür, den Aldehyd: C_2H_4O, als $\left.\begin{matrix}C_2H_3O'\\ H\end{matrix}\right\}$, d. h. als Acetylhydrür, das Aceton: C_3H_6O, als $\left.\begin{matrix}C_2H_3O'\\ CH_3'\end{matrix}\right\}$, als Acetylmethylür, d. h. als 1 Molekül Wasserstoff, in welchem 1 At. H durch das Radical C_2H_3O (Acetyl), das andere Atom H durch das Radical CH_3 (Methyl) substituirt erschien, die Blausäure, CNH, endlich als $\left.\begin{matrix}CN'\\ H\end{matrix}\right\}$, d. h. sie leitete diese Verbin-

*) Bezüglich der zweiatomigen Natur des Wasserstoffmoleküls vergl. Bd. I, 4. Aufl. S. 391 bis 393.

dung von 1 Mol. Wasserstoff durch Vertretung eines Atoms H durch das Radical Cyan: CN, ab.

Der Wasserstofftyp ist jedoch ein rein schematischer, und giebt über die Bildungs- und Umsetzungsweisen der von ihm abgeleiteten Verbindungen keinerlei Aufschluss.

Die Typen $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$, $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$, $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$

bezeichnete die Theorie als primäre oder als Grundtypen.

Denkt man sich 1 Atom Wasserstoff im Wasserstoffmoleküle durch Chlor, Brom oder Jod, den Sauerstoff im Wassermoleküle durch Schwefel, Selen oder Tellur, den Stickstoff im Ammoniak durch Phosphor, Arsen oder Antimon ersetzt, so hat man die Moleküle des Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffs, des Schwefel-, Selen- und Tellurwasserstoffs, des Phosphor-, Arsen- und Antimonwasserstoffs, welche in ihrer Structur und in ihren räumlichen Beziehungen mit den Molekülen der Grundtypen vollkommen übereinstimmen (vgl. Bd. I, 4. Aufl. S. 376 u. ff.).

Es sind dies die abgeleiteten Typen der Theorie, von welchen dieselbe eine Anzahl chlor-, brom- und jod-, schwefel- und selen-, phosphor-, arsen- und antimonhaltiger organischer Verbindungen ableitete. Auch ist hier diese Ableitung, wie nachstehende Beispiele darthun, nicht ohne innere Berechtigung. Abgeleitete Typen.

Lassen wir Chlorwasserstoff auf Aethylalkohol einwirken, so findet Substitution des Wasserstoffs im Chlorwasserstoff durch das Radical Aethyl statt und man erhält Aethylchlorid und Wasser:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5'\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_2H_5'\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Aethylalkohol Salzsäure Aethylchlorid Wasser

Dem Kalihydrat, KOH, entspricht bekanntlich ein Kaliumsulfhydrat, KSH; ebenso entspricht dem Aethylalkohol, C_2H_5OH (Aethyloxydhydrat), ein Aethylsulfhydrat (Mercaptan), C_2H_5SH. So wie wir nun durch Einwirkung von Aethylchlorid auf Kalihydrat Aethylalkohol und Chlorkalium erhalten, so erhalten wir durch Einwirkung von Aethylchlorid auf Kaliumsulfhydrat Aethylsulfhydrat und Chlorkalium:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5'\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S = \left.\begin{matrix}C_2H_5'\\H\end{matrix}\right\}S + \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Aethylchlorid Kaliumsulfhydrat Aethylsulfhydrat Chlorkalium

So wie unter den sogenannten Grundtypen das Ammoniak der prägnanteste und innerlich berechtigtste ist, so sind es von den abgeleiteten Typen die Wiederholungen des Ammoniaks, in welchen sich der typische Charakter am reinsten ausspricht. Auch hier waren es wieder bewunderungswürdige Untersuchungen von A. W. Hofmann, welche darthun dass, so wie im Ammoniak der Wasserstoff Atom für Atom durch

organische Radicale ersetzt werden kann, so auch im Phosphorwasserstoff der Wasserstoff, und zwar ebenso direct durch Radicale vertretbar sich erweist. So sind die Verbindungen:

$$\left.\begin{matrix} CH_3' \\ H \\ H \end{matrix}\right\} P \qquad \left.\begin{matrix} CH_3' \\ CH_3' \\ H \end{matrix}\right\} P \qquad \left.\begin{matrix} CH_3' \\ CH_3' \\ CH_3' \end{matrix}\right\} P$$

Methylphosphin Dimethylphosphin Trimethylphosphin

dargestellt, welche sich vom abgeleiteten Typus Phosphorwasserstoff ebenso ungezwungen ableiten, wie Methylamin, Dimethylamin und Trimethylamin vom Ammoniak. Auch von Arsen- und Antimonwasserstoff ableitbare Verbindungen sind dargestellt.

Multiple u. Condensationstypen.

Von den primären und den abgeleiteten Typen vermochte die Theorie eine grosse Anzahl organischer Verbindungen mehr oder weniger ungezwungen abzuleiten. Allein sie erwiesen sich als unzureichend, um alle, ja selbst nur die besser studirten organischen Verbindungen vollständig in ihrem Rahmen zu fassen. Es trat die Nöthigung heran, weitere Typen aufzustellen, und zwar waren, wenn auch nicht die einzige, so doch die nächste Veranlassung dazu die mehrbasischen organischen Säuren. Einbasische Säuren sind bekanntlich solche (vergl. Bd. I, 4. Aufl., S. 171), welche nur ein Atom basischen, d. h. durch Metalle auf dem Wege der Salzbildung vertretbaren Wasserstoffs enthalten, mehrbasische Säuren dagegen solche, welche mehr wie 1 Atom durch Metalle vertretbaren Wasserstoffs enthalten, und daher mehr wie eine Reihe von Salzen bilden können. Nun leitet aber die Typentheorie die einbasischen Säuren von einem Wassermolekül durch Vertretung eines der beiden Wasserstoffatome des letzteren durch Säureradicale ab, und ist es der dem Wasserreste angehörige, der extraradicale, oder der sogenannte typische Wasserstoff, welcher durch Metalle auf dem Wege der Salzbildung vertreten werden kann. Die Typenformel der Essigsäure, $\left.\begin{matrix} C_2H_3O' \\ H \end{matrix}\right\} O$, jene der Salpetersäure, $\left.\begin{matrix} NO_2' \\ H \end{matrix}\right\} O$, erklären daher den einbasischen Charakter dieser Säuren völlig. Aber nicht minder klar machen sie es, dass mehrbasische Säuren vom primären Wassertypus, d. h. von einem Molekül Wasser, nicht abgeleitet werden können, denn mehrbasische Säuren müssen nothwendig mehr wie einen Wasserrest (OH) enthalten. Diese Betrachtung führte zur Aufstellung der sogenannten multiplen oder Condensationstypen, zugleich aber und zwar zunächst vom Standpunkte der typischen Anschauung zur Aufstellung des Begriffs der ein- und mehrwerthigen Radicale.

Ein- und mehrwerthige Radicale.

Aus den oben bezüglich der Ableitung organischer Verbindungen von den primären und den abgeleiteten Typen angeführten Beispielen erhellt zur Genüge, dass diese Ableitung in der Vertretung eines Wasserstoffatoms der Typen durch organische Radicale besteht; dass demnach diese Radicale einem Wasserstoffatome äquivalent und in diesem Sinne

einwerthig erscheinen. Dass sie auch räumlich einem Atome Wasserstoff äquivalent sind, ergiebt sich einfach daraus, dass das Volumen der Verbindung mit dem Eintritte des Radicals keine Veränderung erfährt; so wie die Moleküle der Typen, sind auch jene der davon abgeleiteten Verbindungen durch 2 Volumina repräsentirt.

Als multiple Typen wurden zwei, drei und mehr Moleküle der Grund- und der abgeleiteten Typen angenommen, und auf sie eine Anzahl organischer Verbindungen in dem Sinne bezogen, dass man die letzteren von diesen Typen durch Substitution von zwei, drei und mehr Atomen Wasserstoff derselben durch zwei-, drei- und mehrwerthige Radicale ableitete. Die Schwierigkeit, welche in der Annahme freier verdoppelter und vervielfachter Moleküle lag, suchte die Theorie durch die Annahme zu umgehen, dass mehrwerthige Radicale, Wasserstoffatome von mehreren Molekülen ersetzend, die Reste der letzteren zusammenzuhalten, oder wie sie sich ausdrückte, zu „verankern" im Stande seien. Da nun aber die so von mehreren Molekülen der Typen abgeleiteten Verbindungen ebenfalls nur 2 Vol. Dampf entsprechen, so war die weitere Voraussetzung nöthig, dass bei der Bildung derartiger Verbindungen eine Condensation auf 2 Volumina stattfinde, und die multiplen Typen erschienen demnach gleichzeitig als condensirte Typen. Nachstehend einige Beispiele für die Ableitung organischer Verbindungen von multiplen Typen:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\qquad \left.\begin{matrix}H\\C_4H_4O_2''\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\qquad \left.\begin{matrix}H\\SO_2''\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\qquad \text{oder:}\quad \left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2\qquad \left.\begin{matrix}C_4H_4O_2''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2\qquad \left.\begin{matrix}SO_2''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$$

Typus; Bernsteinsäure Schwefelsäure Typus; Bernsteinsäure Schwefelsäure

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\O\\O\end{matrix}\qquad \left.\begin{matrix}H\\C_6H_5O_4'''\\H\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\O\\O\end{matrix}\qquad \left.\begin{matrix}H\\PO'''\\H\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\O\\O\end{matrix}\qquad \text{oder kürzer}\quad \left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_3\qquad \left.\begin{matrix}C_6H_5O_4'''\\H_3\end{matrix}\right\}O_3\qquad \left.\begin{matrix}PO'''\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$$

Typus Citronensäure Phosphorsäure Typus Citronensäure Phosphorsäure

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\qquad \left.\begin{matrix}H\\H\\C_2H_4''\\H\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\qquad \text{oder}\quad \left.\begin{matrix}H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2\qquad \left.\begin{matrix}C_2H_4''\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$$

Typus Aethylendiamin Typus Aethylendiamin

Man ersieht aus diesen Formeln, dass die Werthigkeit der Radicale, d. h. die Anzahl der durch sie vertretbaren Wasserstoffatome durch

Kommastriche angedeutet wurde, und dass diese Vertretung auf Wasserstoffatome verschiedener Moleküle bezogen wurde, da ja dies die Verankerung der letzteren bedingen sollte.

Gemischte oder Combinationstypen.

Schliesslich wurde die Typentheorie zur Aufstellung noch weiterer Typen: der gemischten oder Combinationstypen gedrängt, worunter Condensationstypen aus zwei chemisch-differenten Molekülen bestehend verstanden wurden. Der verständlichste dieser Typen war der Typus

$$\text{Ammoniak-Wasser}\ \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N \quad \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

. Die Ableitung organischer Verbindungen von diesen Typen geschah wie bei den multiplen Typen überhaupt, nämlich durch Vertretung von Wasserstoffatomen beider Moleküle durch mehrwerthige Radicale. Z. B.

$$\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N \\ \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O \\ \text{Typus}\end{matrix} \qquad \begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\\C_2H_2O''\end{matrix}\right\}N \\ \left.\begin{matrix}H\end{matrix}\right\}O \\ \text{Amidoessigsäure}\end{matrix}$$

Werth der Typentheorie.

Die Typentheorie, vom Anbeginne an von einigen hervorragenden Chemikern (Kolbe, Berthelot) auf das Lebhafteste bekämpft, gelangte gleichwohl bei der grossen Mehrzahl zur Geltung. Sie verdankte den Beifall, den sie fand, abgesehen von der inneren Berechtigung gewisser ihr zu Grunde liegenden Anschauungen, vorzugsweise der sehr übersichtlichen Classification, welche sie ermöglichte. Wenngleich sie zuerst den Begriff der ein- und mehrwerthigen Radicale in die Wissenschaft einführte, so maass sie diese Werthigkeit zunächst nur durch die Anzahl der Wasserstoffatome, welche die Radicale in den Typen ersetzen sollten, später erst durch die Anzahl von Elementaratomen, welche die Radicale in ihren Verbindungen zu fixiren vermochten. Als sie aber dann versuchte, die Radicale selbst weiter aufzulösen, war ihre Uhr nahezu abgelaufen; andere Anschauungen und Bestrebungen traten in den Vordergrund. Man hat die Typentheorie eine Verirrung genannt und ihr, weil sie allmählich von ihren Anhängern verlassen wurde, allen Werth abgesprochen. Beide Vorwürfe scheinen zu weit gehend. Auch ihre Gegner werden nicht leugnen können, dass sie schöne Entdeckungen vermittelte, und wenn sie anderen Anschauungen und Theorien weichen musste, so war dieses Loos ihren Vorgängerinnen ebenfalls nicht erspart geblieben, und wird ihren Erben gewisslich ebenso wenig erspart bleiben. In einer so rasch fortschreitenden, noch in jugendlichem Wachsthum begriffenen Doctrin, wie es die organische Chemie ist, dürfte dies noch auf lange hinaus das Schicksal aller Theorien sein.

Sie sind Kinder ihrer Zeit. Ueber ihre Zeit hinaus werden sie zum Prokrustesbette.

Die organische Chemie verdankt der Typentheorie eine rationellere Auffassung der Säureanhydride, die Entdeckung der gemischten Anhydride, der gemischten Aether, namentlich aber als werthvollste Frucht die Entdeckung der mehrwerthigen Alkohole. Wir erläutern die letztgenannten Entdeckungen durch ein Beispiel.

Der Aethylalkohol, dessen wir uns bereits wiederholt als Beispiel bedienten, ist nach der typischen Anschauungsweise

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5{}' \\ H \end{matrix}\right\} O$$

d. h. er leitet sich von einem Wassermolekül, durch Vertretung eines Atoms Wasserstoff durch das einwerthige Radical Aethyl, $C_2H_5{}'$, ab. Die Typentheorie musste von ihrem Standpunkte die Existenz mehrwerthiger Alkohole vorhersehen. So wie es mehrbasische Säuren giebt, die sich von 2 und mehr Molekülen Wasser ableiten, so konnte es auch Alkohole geben, die auf multiple Wassertypen bezogen werden müssen. Wenn es z. B. gelang, das zweiwerthige Radical Aethylen, $C_2H_4{}''$, in zwei Moleküle Wasser einzuführen, so hatte man einen Körper, welcher sich zum gewöhnlichen Alkohol so verhielt, wie eine zweibasische Säure zu einer einbasischen. Die Voraussetzung bestand die Probe und zwar durch die folgenden Reactionen, welche den zweisäurigen (zweiwerthigen) Aethylenalkohol (Glycol) lieferten.

I.

$$\left.\begin{matrix} C_2H_4{}'' \\ J_2 \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} (C_2H_3O')_2 \\ Ag_2 \end{matrix}\right\} O_2 = \left.\begin{matrix} (C_2H_3O')_2 \\ C_2H_4{}'' \end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix} Ag_2 \\ J_2 \end{matrix}\right\}$$

Aethylenjodid — 2 Mol. essigsaures Silber — Essigsäure-Aethylenäther — 2 Mol. Jodsilber

II.

$$\left.\begin{matrix} (C_2H_3O')_2 \\ C_2H_4{}'' \end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix} K_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 = \left.\begin{matrix} C_2H_4{}'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix} (C_2H_3O')_2 \\ K_2 \end{matrix}\right\} O_2$$

Essigsäure-Aethylenäther — 2 Mol. Kalihydrat — Aethylenalkohol — 2 Mol. essigsaures Kalium

Später erkannte man in dem Glycerin, einem bei der Verseifung der Fette auftretenden, längst bekannten Körper, einen dreiwerthigen Alkohol, $\left.\begin{matrix} C_3H_5{}''' \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_3$, und diese Erkenntniss führte zu einer richtigen Erkenntniss der Constitution der Fette, und zu einer künstlichen Darstellungsmethode des Glycerins selbst.

Kolbe's Lehre von den organischen Säuren und ihre Ableitung von der Kohlensäure.

Während die typischen Anschauungen noch für die grosse Mehrzahl der Chemiker maassgebend waren, wies Kolbe, ihr entschiedenster Gegner, darauf hin, dass, wenn es einen natürlichen Typus, eine wahre Muttersubstanz für gewisse organische Verbindungen, und zwar zunächst für die organischen Säuren gebe, dies die Kohlensäure sei. Da, wie Liebig zuerst mit voller Sicherheit nachwies, Kohlensäure, Wasser und Ammoniak die einzigen Nahrungsstoffe sind, aus welchen sich unter Mitwirkung der anorganischen Salze des Bodens die Pflanze ihren Leib mit seinen zahlreichen organischen Verbindungen aufbaut, so war es von vorn-

herein wahrscheinlich, dass bei der Bildung der organischen Säuren die Kohlensäure eine besonders wichtige Rolle spielen werde. Durch die schönen Untersuchungen Kolbe's, aus welchen hervorging, dass eine Reihe organischer Säuren der Elektrolyse unterworfen, dabei in einen Kohlenwasserstoff und in Kohlensäure zerfalle, so wie durch den Nachweis, dass organische Säuren direct synthetisch aus Kohlensäure und gewissen Kohlenwasserstoffen, ja selbst durch die Mitwirkung des Radicals der Kohlensäure, CO (Kohlenoxyd, Carbonyl), künstlich aufgebaut werden können, wurde die Bedeutung der Kohlensäure für die primäre Bildung organischer Säuren in der Pflanze beinahe zur Gewissheit. Die sogenannten Säureradicale enthalten als einen Componenten das Radical der Kohlensäure: CO, als den anderen Componenten einen Kohlenwassserstoff. Schon früher machte man die Wahrnehmung, dass Säureradicale in der grossen Mehrzahl der Fälle sauerstoffhaltig sind, so wie dass solche, welche nur 1 Atom Sauerstoff enthalten, einbasische, solche mit 2 und mehr Atomen Sauerstoff häufig wenigstens zwei- und mehrbasische Säuren liefern. Kolbe wies nach, dass einbasische Säuren solche sind, welche als näheren Bestandtheil das Radical der Kohlensäure: Carbonyl, CO, einmal enthalten, zweibasische solche, welche es zweimal, dreibasische endlich solche, welche es dreimal enthalten (Mono-, Di- und Tricarbonsäuren).

Das Radical der Essigsäure, C_2H_3O (Acetyl), verwandelte sich jetzt in CH_3, CO, das Radical der Bernsteinsäure, $C_4H_4O_2$ (Succinyl) in $C_2H_4, (CO)_2$ oder $C_2H_4 \left\{\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\right.$, jenes der Citronensäure, $C_6H_5O_4$, in $C_3H_5O \left\{\begin{matrix} CO \\ CO \\ CO \end{matrix}\right.$ u. s. w. Obgleich Kolbe für diese Verhältnisse eine andere Art der Formulirung wählte, so wurde doch die Sache selbst als ein wahrer Fortschritt in der Auffassung der Radicale, und als eine rationelle weitere Auflösung derselben, mit Freude von allen Chemikern begrüsst und adoptirt.

Uebergang zur Lehre von der Werthigkeit der Elemente.

Die Typentheorie selbst war mittlerweile eine andere geworden. Man fing an, die Radicale und ihre Werthigkeit schärfer ins Auge zu fassen. Man maass ihre Werthigkeit nicht allein mehr durch die Anzahl der Wasserstoffatome, welche sie in den Typen ersetzen sollten, sondern auch durch die Anzahl von Chlor-, Brom- und Jodatomen, mit denen sie sich zu vereinigen fähig sind. Man machte auf ihre wechselnde Werthigkeit je nach ihrem Wasserstoffgehalte anfmerksam und zeigte, dass Radicale mit einer paaren Anzahl von Wasserstoffatomen in der Regel zweiwerthig, solche mit einer unpaaren Anzahl von Wasserstoffatomen dagegen ein- oder dreiwerthig erscheinen. Man wies darauf hin, dass einwerthige Radicale durch Verlust von 1 Atom H zweiwerthig, durch Verlust von 2 Atom H dreiwerthig werden können. So gelangte man allmählich dahin, den Begriff der Radicale und ihrer Werthigkeit aus

der Natur der Elemente selbst zu entwickeln, und damit war der Uebergang zur neuesten theoretischen Phase der Chemie: zur Theorie der Werthigkeit oder Quantivalenz der Elementaratome, und zur Lehre von der chemischen Structur vorbereitet. Wir verweisen bezüglich der Lehre von der Werthigkeit der Elemente auf Bd. I, 4te Aufl. S. 402 u. ff. dieses Werkes, woselbst diese Lehren eingehend entwickelt sind.

Theorie der chemischen Structur.

Theorie der chemischen Structur.

Diese Theorie, die passender als Theorie der Bindung der Elementaratome im Molekül bezeichnet würde, auf die organischen Verbindungen, mit welchen wir es hier zu thun haben, angewendet, fusst auf einer ganzen Reihe hypothetischer Voraussetzungen, und steht und fällt mit diesen. Diese Voraussetzungen sind.

Voraussetzungen, auf welchen sie fusst.

1) Die Werthigkeit der Elemente als eine invariable fundamentale Eigenschaft derselben, gemessen an dem sogenannten Normalatome: dem Wasserstoffe.

2) Die Vierwerthigkeit des Kohlenstoffatomes in der soeben erörterten Bedeutung.

3) Die Annahme gesättigter und ungesättigter Verbindungen.

4) Die Annahme, dass die Kohlenstoffatome in den organischen Verbindungen sich kettenförmig aneinanderreihen, und sich selbst untereinander mit je einer, oder auch wohl mit mehreren ihrer Valenzen oder Verwandtschaftseinheiten wechselseitig binden (Kohlenstoffkerne).

5) Die weitere Annahme, dass die übrigen Elemente sich diesen Kohlenstoffkernen entweder direct oder indirect anlagern; indirect insofern, als mehrwerthigen anderen Elementen, wie Schwefel und Sauerstoff, ebenfalls die Fähigkeit zuerkannt wird, sich kettenförmig aneinander zu reihen und sogenannte Seitenketten bilden zu können.

Von diesen Voraussetzungen musste die Theorie die erste fallen lassen, nachdem einer Reihe von Thatsachen gegenüber dieselbe als Gesetz nicht mehr festgehalten werden konnte. Sie gilt nur mehr als Regel.

Der Begriff der gesättigten und ungesättigten Moleküle ist ein sehr schwankender (vergl. dieses Lehrb. Bd. I, 4te Aufl. S. 407), und selbst unter den Anhängern der Theorie ist Uebereinstimmung darüber, ob ungesättigte Moleküle als solche existiren können, nicht erzielt.

Die unter 4) und 5) angeführten Voraussetzungen sind direct und thatsächlich vor der Hand nicht zu beweisen; es sind Hypothesen, aufgestellt, um die Haupthypothese zu stützen.

So schwankend aber auch die Fundamente sind, auf welchen die Theorie der chemischen Structur ruht, so beherrscht sie doch zur Zeit die jüngere chemische Generation so ziemlich vollständig. Die sogenannte „moderne Chemie“ fusst auf dieser Theorie.

Graphische Darstellung der Valenz der Elementaratome.

Besser wie durch Definitionen wird es durch Beispiele gelingen, klar zu machen, wie die Structurtheorie die organischen Verbindungen sich constituirt denkt. Zum Verständniss der untenstehenden Betrachtungen geben wir die graphische Versinnlichung der Valenz der Elementaratome, so wie sie gewöhnlich dargestellt wird:

C^{IV} graphisch oder

N^{III} „ oder

N^{V} „ oder

O^{II} und S^{II} „ oder

H^{I}, Cl^{I}, Br^{I} etc. „ oder

Es bedarf wohl kaum der Erwähnung, dass diese Zeichen weder über die Form, noch über die relative Grösse der Atome, noch über ihre Stellung im Raume etwas aussagen sollen; sie sollen vielmehr nur durch die Anzahl der die Valenzen oder Verwandtschaftseinheiten bedeutenden Punkte, oder der von den Kreisen ausgehenden Striche die Quantivalenz der Elementaratome verdeutlichen. Kohlenstoff ist vierwerthig, Sauerstoff und Schwefel sind zweiwerthig, Wasserstoff, Chlor etc. einwerthig angenommen. Der Stickstoff dagegen als drei- und unter Umständen fünfwerthiges Element betrachtet.

Betrachten wir nun vom Standpunkte der Theorie zunächst organische Verbindungen mit einem Atom Kohlenstoff.

Verbindungen mit 1 At. Kohlenstoff.

Aus der Lehre von der Werthigkeit der Elemente folgt von selbst, dass das Sumpf- oder Grubengas, CH_4, ein gesättigtes Molekül darstellt, in welchem die vier Valenzen (Verwandtschaftseinheiten) der Kohlenstoffatome durch vier einwerthige Wasserstoffatome völlig gesättigt sind.

$C^{IV}\begin{cases}H'\\H'\\H'\\H'\end{cases}$ graphisch oder

Ebenfalls gesättigte Moleküle sind:

$C^{IV}\begin{cases}O''\\O''\end{cases}$ graphisch oder

Kohlensäure.

$C^{IV}\left\{\begin{matrix}O''\\Cl'\\Cl'\end{matrix}\right.$ graphisch

Chlorkohlenoxyd.

$C^{IV}\left\{\begin{matrix}N'''\\H'\end{matrix}\right.$ graphisch

Blausäure.

$C^{IV}\left\{\begin{matrix}H'\\H'\\H'\\Cl'\end{matrix}\right.$	$C^{IV}\left\{\begin{matrix}H'\\H'\\Cl'\\Cl'\end{matrix}\right.$	$C^{IV}\left\{\begin{matrix}H'\\Cl'\\Cl'\\Cl'\end{matrix}\right.$	$C^{IV}\left\{\begin{matrix}Cl'\\Cl'\\Cl'\\Cl'\end{matrix}\right.$	$C^{IV}\left\{\begin{matrix}S''\\S''\end{matrix}\right.$	$C^{IV}\left\{\begin{matrix}O''\\S''\end{matrix}\right.$
Methylchlorid	Methylenchlorid	Methenylchlorid (Chloroform)	Chlorkohlenstoff	Kohlensulfid	Kohlenoxysulfid.

u. s. w.

Alle die beispielsweise aufgeführten Verbindungen stellen in sich geschlossene gesättigte Moleküle dar, in welchen die vier Valenzen der Kohlenstoffatome durch 4 einwerthige, durch 1 zweiwerthiges und 2 einwerthige, durch 2 zweiwerthige, oder endlich durch 1 dreiwerthiges und 1 einwerthiges befriedigt sind. Alle diese Verbindungen erscheinen demnach vom Standpunkte der Theorie aus unfähig, weitere Atome zu binden, sie verhalten sich nicht als Radicale.

Einwerthige Radicale.

Denkt man sich nun aber vom Sumpf- oder Grubengase eine Valenz des Kohlenstoffs nicht durch Wasserstoff ersetzt, und überhaupt unbefriedigt, so wird ein derartiges Molekül

$$C^{IV}\left\{\begin{matrix}H'\\H'\\H'\\\cdot\end{matrix}\right. \text{ oder } CH_3' \text{ (Methyl)}$$

ein einwerthiges Radical darstellen. In der That, ersetzt man im Grubengase 1 Atom H durch Cl, so hat man das Methylchlorid, in welchem die Atomgruppe CH_3 als einwerthiges Radical fungirt.

Denkt man sich im Grubengase 2 Wasserstoffatome durch 2 Chloratome ersetzt, so hat man das Methylenchlorid, und der Rest

$$C^{IV}\left\{\begin{matrix}H'\\H'\\\cdot\\\cdot\end{matrix}\right. \text{ oder } CH_2'' \text{ (Methylen)}$$

Zwei- und dreiwerthige Radicale.

in der Fiction frei gedacht, erscheint als zweiwerthiges Radical. So fungirt der im Chloroform $C^{IV}\left\{\begin{matrix}H'\\Cl'\\Cl'\\Cl'\end{matrix}\right.$ mit 3 Atomen Chlor verbundene Rest

des Grubengases $C^{IV}\left\{\begin{array}{l}H\\ \cdot\\ \cdot\\ \cdot\end{array}\right.$ oder CH''' als dreiwerthiges Radical, und das Chloroform als die Chlorverbindung dieses Radicals; die Atomgruppe $C^{IV}\left\{\begin{array}{l}N'''\\ \cdot\end{array}\right.$ oder CN' (Cyan) als einwerthiges Radical u. s. w. Der Begriff der Radicale wird, wie man sieht, aus elementaren Bedingungen abgeleitet und völlig erklärt, warum sich diese Reste bei chemischen Umsetzungen mit 1, 2 und 3 Valenzen betheiligen.

Haupt- und Seitenketten. Denkt man sich nun aber an die Stelle von einem Atom Wasserstoff im Grubengase ein zweiwerthiges Sauerstoffatom tretend, so folgt aus seiner Zweiwerthigkeit ohne Weiteres, dass es nur mit einer seiner beiden Valenzen vom Kohlenstoffatom gebunden werden kann, daher eine freie Valenz mit in das Molekül einführt, die dann durch ein einwerthiges Atom gesättigt werden kann. Eine derartig aufzufassende Verbindung ist der Methylalkohol, CH_4O:

$$C^{IV}\left\{\begin{array}{l}H'\\ H'\\ H'\\ O''H\end{array}\right. \quad \text{graphisch}$$

Man sieht, dass in dem Methylalkohol drei H-Atome direct an das Kohlenstoffatom gebunden gedacht werden (Hauptkette), während das vierte Wasserstoffatom nur indirect, mittelst des Sauerstoffatomes mit dem Kohlenstoff in Verbindung steht.

Aehnliche Verbindungen sind CH_3NH_2 (Methylamin):

$$C^{IV}\left\{\begin{array}{l}H'\\ H'\\ H'\\ N'''H_2\end{array}\right. \quad \text{graphisch}$$

wo das dreiwerthige Stickstoffatom nur mit einer seiner drei Valenzen direct an den Kohlenstoff gebunden, noch 2 H-Atome, demnach den Ammoniakrest: NH_2, in die Verbindung einführt; ferner die

Methylsulfonsäure, CH_3SO_3H, in welcher eine freie Valenz des Kohlenstoffatomes den Schwefelsäurerest, SO_3H, in das Molekül einführt:

$$C^{IV}\left\{\begin{array}{l}H'\\ H'\\ H'\\ SO_3H\end{array}\right. \quad \text{graphisch}$$

Das Schwefelatom führt demnach nicht weniger wie 3 zweiwerthige sich wechselseitig bindende Sauerstoffatome, und ausserdem noch ein Wasserstoffatom in das Molekül ein. Solche nur indirect mit dem Kohlenstoffkern verbundene Atomgruppen werden als Seitenketten bezeichnet.

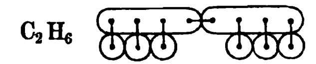
Die Annahme, dass sich die Elemente mit sich selbst zu verbinden fähig sein sollen, wird aus der Molekulartheorie gefolgert. Wenn 1 Molekül Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlenstoff = OO, HH, CC sind, d. h. aus zwei Atomen bestehen, so müssen diese Atome im Molekül nothwendig durch eine chemische Anziehung in der Gleichgewichtslage erhalten werden.

In Verbindungen mit mehreren Atomen Kohlenstoff werden Valenzen der Kohlenstoffatome zur gegenseitigen Bindung derselben verbraucht.

Berücksichtigt man nun, dass bei organischen Verbindungen der Kohlenstoff meist in Anhäufungen von Kohlenstoffatomen, in einigen Verbindungen bis zu 30 und mehr Atomen auftritt; dass gerade der Kohlenstoff in den organischen Verbindungen eine grosse Beständigkeit zeigt und viel weniger leicht herausgenommen werden kann, wie die übrigen Elemente, so ist die Annahme, dass in den organischen Verbindungen die Kohlenstoffatome sich gegenseitig binden, und so einen zusammengesetzten Kohlenstoffkern darstellen, nicht unwahrscheinlich, und es würden dann bei Verbindungen mit mehreren Atomen Kohlenstoff die Valenzen des letzteren zum Theil zur gegenseitigen Bindung verbraucht. Eine solche Verbindung wird daher niemals so viel freie Valenzen darbieten, als der Anzahl der Kohlenstoffatome entspräche.

Bindungsweise des Kohlenstoffs bei 2 At. Kohlenstoff

Bei Verbindungen mit zwei Atomen Kohlenstoff ist es der einfachste Fall, anzunehmen, dass sich die beiden Kohlenstoffatome mit je einer Valenz binden; von den acht Valenzen beider Kohlenstoffatome bleiben demnach noch sechs durch andere Elemente zu sättigende übrig. Z. B.:

C_2H_6 

Die Verbindungen C_2H_6 (Aethan), $C_2H_4Cl_2$ (Aethylenchlorid), C_2H_5Cl (Chloräthyl) werden daher gesättigte Moleküle darstellen, womit die Erfahrung übereinstimmt. Denken wir uns nun von dem gesättigten Molekül C_2H_6 ein At. H. durch Cl ersetzt, so ist der an das Chlor gebundene Rest: C_2H_5, ungesättigt gedacht ein einwerthiges Radical von der Form

$\begin{cases} CH_3 \\ | \\ CH_2. \end{cases}$ oder bildlich 

Sind, wie dies vorausgesetzt wird, alle Valenzen der Kohlenstoffatome unter sich gleich, so ist nur ein solches Radical möglich, denn denkt man sich die freie Valenz an dem einen, oder an dem anderen Kohlenstoffatome, immer sind an jedem derselben zwei Valenzen durch Wasserstoff gesättigt. Ein Isomeres des Radicals Aethyl: C_2H_5, ist in der That nicht bekannt.

Denkt man sich aber aus dem gesättigten Molekül C_2H_6, zwei At. H ausgetreten, und durch Chlor oder ein anderes Element ersetzt, so verhält sich der damit verbundene Rest: C_2H_4 wie ein zweiwerthiges Radical; aber hier sind dann nach der Theorie bereits zwei Fälle möglich: 1) an jedem der beiden Kohlenstoffatome ist ein Wasserstoffatom aus-

getreten, 2) die beiden ausgetretenen Wasserstoffatome waren an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebunden:

$$C_2H_4 = \begin{cases} CH_2 . \\ \vert \\ CH_2 . \end{cases} \quad \text{und} \quad \begin{cases} CH_3 \\ \vert \\ CH .. \end{cases}$$

graphisch

Man kennt auch wirklich zwei Chloride von der Formel $C_2H_4Cl_2$, das Aethylenchlorid und das damit isomere Aethylidenchlorid:

$$\begin{cases} CH_2Cl \\ \vert \\ CH_2Cl \end{cases} \qquad \begin{cases} CH_3 \\ \vert \\ CHCl_2 \end{cases}$$

Aethylenchlorid Aethylidenchlorid

Werden endlich dem gesättigten Molekül C_2H_6 drei At. H entzogen, so muss der Rest C_2H_3 als dreiwerthiges Radical fungiren. Wenn wir nicht annehmen wollen, das eine Kohlenstoffatom enthalte ausser der einen durch das andere Kohlenstoffatom gebundenen, keine weiteren gesättigten Valenzen, so ist nur ein solches Radical möglich; es sind dann nämlich 2 At. H an das eine, und 1 At. H an das andere Kohlenstoffatom gelagert:

$$\begin{cases} CH_2 . \\ \vert \\ CH .. \end{cases}$$

bei Verbindungen mit drei und mehr Atomen Kohlenstoff.

Bei Verbindungen mit drei und mehr Atomen Kohlenstoff ist wieder die einfachste Annahme die, dass die Kohlenstoffatome sich mit je einer Valenz wechselseitig binden. In diesem Falle werden demnach bei Verbindungen mit 3 At. Kohlenstoff von den zwölf Valenzen derselben vier, bei solchen mit 4 At. Kohlenstoff von den sechszehn Valenzen sechs, zur gegenseitigen Bindung verbraucht. Das gesättigte Molekül hat daher, wenn wir mit A gesättigte Valenzen bezeichnen, bei Verbindungen mit 3 At. Kohlenstoff die Form C_3A_8, bei solchen mit 4 At. Kohlenstoff die Form C_4A_{10}. Für jedes neu hinzutretende Kohlenstoffatom wird daher die Zahl der Valenzen, die nicht in gegenseitiger Bindung stehen, um zwei Valenzen erhöht.

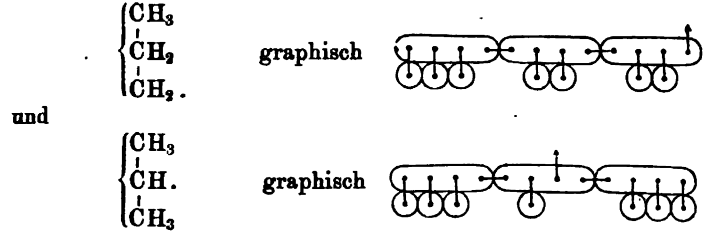
Die Anzahl der in einem gesättigten Moleküle von n Atomen Kohlenstoff enthaltenen Wasserstoffatome, oder anderer einwerthiger Atome wird demnach ausgedrückt durch die Gleichung:

$$2 + n\,(4 - 2) = 2 + 2\,n.$$

Das gesättigte Molekül von dem Kohlenstoffkern C_3 besitzt, wenn wir uns die acht Valenzen durch Wasserstoff oder andere einwerthige Elemente befriedigt denken, die Form:

$$C_3H_8 =$$

Nehmen wir nun in diesem Molekül ein **Atom Wasserstoff durch ein Atom Chlor ersetzt an, so erscheint dasselbe als das Chlorid des** einwerthigen **Radicals C_3H_7', allein solcher ungesättigter Moleküle sind** zwei **theoretisch möglich, nämlich:**



In der That kennt man zwei isomere Reihen von Verbindungen **des Radicals** C_3H_7', so die Jodide, C_3H_7J:

$$\left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ \mid \\ CH_2 \\ \mid \\ CH_2J \end{array}\right. \qquad \left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ \mid \\ CHJ \\ \mid \\ CH_3 \end{array}\right.$$

Propyljodid Isopropyljodid

Denken wir uns endlich von dem gesättigten Molekül C_3H_8 zwei At. H weggenommen, so verhält sich der Rest C_3H_6 als ein zweiwerthiges Radical; allein hier sind dann noch zahlreichere Isomeriefälle denkbar, wie nachstehende Zusammenstellungen lehren, in welchen, wie bei den bereits gegebenen, die Punkte bei den Symbolen die frei gedachten Valenzen anzeigen:

$$\overset{1.}{\left\{\begin{array}{l} CH.. \\ \mid \\ CH_2 \\ \mid \\ CH_3 \end{array}\right.} \quad \overset{2.}{\left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ \mid \\ C.. \\ \mid \\ CH_3 \end{array}\right.} \quad \overset{3.}{\left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ \mid \\ CH. \\ \mid \\ CH_2. \end{array}\right.} \quad \overset{4.}{\left\{\begin{array}{l} CH_2. \\ \mid \\ CH_2 \\ \mid \\ CH_2. \end{array}\right.}$$

Entzieht man endlich dem gesättigten Molekül C_3H_8 drei At. H, so verhält sich der Rest wie ein dreiwerthiges Radical; die Anzahl der möglichen Isomeriefälle ist aber dann eine noch grössere, wie nachstehende Formeln erläutern:

$$\left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ \mid \\ CH_2 \\ \mid \\ CH_3 \end{array}\right. \quad \overset{1.}{\left\{\begin{array}{l} C... \\ \mid \\ CH_2 \\ \mid \\ CH_3 \end{array}\right.} \quad \overset{2.}{\begin{array}{l} CH.. \\ \mid \\ CH_2 \\ \mid \\ CH_2. \end{array}} \quad \overset{3.}{\left\{\begin{array}{l} CH.. \\ \mid \\ CH. \\ \mid \\ CH_3 \end{array}\right.} \quad \overset{4.}{\left\{\begin{array}{l} CH_2. \\ \mid \\ CH. \\ \mid \\ CH_2. \end{array}\right.} \quad \overset{5.}{\left\{\begin{array}{l} CH_2. \\ \mid \\ C.. \\ \mid \\ CH_3 \end{array}\right.}$$

Mit der Anzahl der Kohlenstoffatome steigt, wie dieses zur Genüge ersichtlich ist, die Anzahl der möglichen Isomerien; wir setzen aber diese Erläuterung nicht weiter fort, weil sich die Verhältnisse doch immer nur wiederholen, und durch die Regeln der Combinations-, Permutations- und Variationsrechnung festgestellt werden können.

Bemerkenswerth bleibt es, dass mit der Anzahl der Kohlenstoffatome der verschiedenen organischen Verbindungen, auch die Anzahl der thatsächlich nachgewiesenen Isomerien im Allgemeinen wächst.

In den organischen Verbindungen mit mehreren Atomen Kohlenstoff bilden die letzteren eine Kohlenstoffkette, an welche die übrigen Elemente gebunden sind. Bei der Annahme einfacher Bindung der Kohlenstoffatome unter sich, enthalten die gesättigten Wasserstoffverbindungen solcher Ketten an die Endkohlenstoffatome drei At. H, an die in Mitte liegenden zwei At. H gebunden:

$$\left\{\begin{array}{l}CH_3\\ |\\ CH_2\\ |\\ CH_3\end{array}\right. \qquad \left\{\begin{array}{l}CH_3\\ |\\ CH_2\\ |\\ CH_2\\ |\\ CH_3\end{array}\right. \qquad \left\{\begin{array}{l}CH_3\\ |\\ CH_2\\ |\\ CH_2\\ |\\ CH_2\\ |\\ CH_3\end{array}\right.$$

u. s. w.

Ableitung organischer Verbindungen von gesättigten Kohlenwasserstoffen.

Von solchen Stammkohlenwasserstoffen lassen sich durch Substitution des Wasserstoffs durch andere einwerthige Elemente, wie Chlor, Brom und Jod, oder durch mehrwerthige Elemente, wie Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff, die unter Umständen weitere Elemente als Seitenketten in das Molekül einführen können, zahlreiche organische Verbindungen ableiten. Je nachdem ferner diese Substitution am einen oder anderen Kohlenstoffatome, an einem am Ende der Kette liegenden, oder einem in Mitte derselben erfolgend angenommen wird, entstehen mehr oder weniger zahlreiche Isomerien.

So kennt man vier *isomere* Verbindungen von der Formel $C_4H_{10}O$ (Butylalkohole), welche die Theorie der chemischen Structur durch nachstehende Formeln deutet:

$$\text{I.}\ \left\{\begin{array}{l}CH_3\\ |\\ CH_2\\ |\\ CH_2\\ |\\ CH_2OH\end{array}\right. \qquad \text{II.}\ \begin{array}{l}CH_3\\ |\\ CH_2\\ |\\ CHOH\\ |\\ CH_3\end{array} \qquad \text{III.}\ \left\{\begin{array}{c}CH_3 \quad CH_3\\ \diagdown \ \diagup\\ CH\\ |\\ CH_2OH\end{array}\right. \qquad \text{IV.}\ C\left\{\begin{array}{l}CH_3\\ CH_3\\ CH_3\\ OH\end{array}\right.$$

In I. ist OH an die Stelle eines At. H von einem Endkohlenstoffatom getreten; in II. ist die Substitution an einem in Mitte der Kette liegenden Kohlenstoffatom erfolgt. In III. befindet sich OH ebenfalls an einem Endkohlenstoffatome; aber ein Kohlenstoffatom ist durch zwei seiner Valenzen mit zwei Methylen, CH_3', und mit der dritten durch ein At. H gesättigt. In IV. endlich sind von den vier Valenzen eines Kohlenstoffatoms drei durch drei Methyle, und die vierte durch OH gesättigt.

Kohlenstoffatome können sich auch mit mehr wie je einer Valenz gegenseitig binden.

Bei unseren Betrachtungen über die chemische Structur organischer Verbindungen mit mehr wie einem Atom Kohlenstoff, gingen wir bisher von der Annahme aus, dass sich die Kohlenstoffatome mit je einer Valenz

binden. Diese Annahme ist allerdings die einfachste und nächstliegende, allein sie ist durchaus nicht die einzig mögliche. Es ist nämlich eben so gut möglich, dass sich zwei Kohlenstoffatome mit zwei oder drei Valenzen gegenseitig binden, womit die Erfahrung, dass in kohlenstoffreicheren Verbindungen die Anzahl der übrigen Atome im gesättigten Molekül häufig eine viel geringere ist, als der Annahme der einfachen Bindung der Kohlenstoffatome entspräche, in Uebereinstimmung steht.

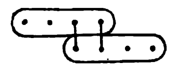
Nach der Seite 32 gegebenen Gleichung wäre eine organische Verbindung mit 6 Atomen Kohlenstoff 14atomig, d. h. sie enthielte im gesättigten Molekül 14 nicht unter sich gebundene Valenzen (2 + 6 [4 — 2] = 2 + 12). Das Benzol, C_6H_6, aber ist ein Kohlenwasserstoff, welcher alle Merkmale eines gesättigten Moleküls zeigt; es müssen demnach von den 24 Valenzen der Kohlenstoffatome 18 durch gegenseitige Bindung verbraucht sein. Aber auch bei den relativ einfachsten Fällen ist eine mehrfache Bindung möglich.

Bei Verbindungen mit 2 At. Kohlenstoff sind drei Fälle möglich:

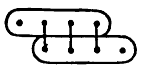
1. Die zwei Atome binden sich mit je einer Valenz



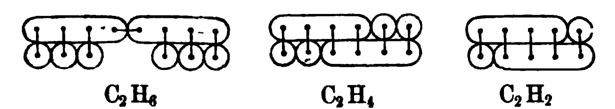
2. Die zwei Atome binden sich mit je zwei Valenzen



3. Die zwei Kohlenstoffatome binden sich mit je drei Valenzen



Die gesättigten Moleküle erhalten dann für 1., 2. und 3. die Formen:



C_2H_6 C_2H_4 C_2H_2

Entziehen wir dem gesättigten Molekül C_2H_6 drei At. H, so haben wir das dreiwerthige Radical C_2H_3''', während durch Austritt von ein At. H aus dem gesättigten Molekül C_2H_4 das isomere einwerthige Radical C_2H_3' entsteht.

Bei Molekülen mit mehr wie zwei Atomen Kohlenstoff wird endlich auch eine alternirende Bindung je zweier Kohlenstoffe mit je ein und zwei Valenzen angenommen.

Wie die Theorie der chemischen Structur die Constitution der organischen Verbindungen auffasst, dürften die gegebenen Beispiele genügend erläutern. Ihr sind die organischen Verbindungen Moleküle, deren Elementaratome durch wechselseitige Sättigung ihrer Valenzen in der Gleichgewichtslage erhalten werden, und die Aufgabe der Theorie ist es, die Bindungsweise der Elementaratome im Molekül zu ermitteln. Wäre die

Werth und Bedeutung der Theorie der chemischen Structur.

Werthigkeit der Elemente wirklich eine unveränderliche, würden die als gesättigt betrachteten Moleküle wirklich unter allen Umständen keine Fähigkeit mehr besitzen, weitere Elemente in sich aufzunehmen, und wäre endlich die Annahme doppelter und dreifacher Bindung derselben Elemente unter sich nicht eine gar zu willkürliche, so wäre die Aufgabe streng wissenschaftlich lösbar; so wie aber die Dinge in Wirklichkeit liegen, ist der Werth der sogenannten Structurformeln ein sehr relativer. Denn um derartige Formeln überhaupt zu construiren, ist nichts weiter erforderlich, wie einige Combinationsgabe. Geht es nicht mit der einfachen Bindung der Kohlenstoffatome, so versucht man es mit der mehrfachen; will der dreiwerthige Stickstoff nicht passen, so lässt man ihn fünfwerthig sein. Will das gesättigte Molekül nicht stimmen, so spricht man von lückenhaften Verbindungen, oder „latenten" Affinitäten; ja man wagt es von „Ortsbestimmung" der Atome im Moleküle zu reden, während man sich gleichzeitig dagegen verwahrt, als sollten die Structurformeln etwas über die Lagerung der Atome im Raume aussagen etc.

Trotz der ernsthaften Bedenken, welchen die Theorie der chemischen Structur begegnen muss, hat gleichwohl das Betreten dieses Weges die Wissenschaft sehr gefördert; er hat uns mit einer überraschenden Anzahl von Isomerien bekannt gemacht. Wir ahnen, dass wenn die Theorie auch nicht die volle Wahrheit ist, ihr ein richtiger Gedanke zu Grunde liegt.

Beispiele für die Deutung der Isomerien.

Wir wollen an einem Beispiele die Ableitung von Structurformeln für zwei isomere Verbindungen erläutern und wählen zu diesem Zwecke einen relativ einfachen Fall.

Man kennt zwei organische Verbindungen von der empirischen Formel C_3H_8O, in welchen beiden das Radical C_3H_7' an den Wasserrest OH gebunden angenommen werden muss. Für beide Verbindungen: den Propylalkohol und den Isopropylalkohol, würde sich daher die typische Formel $\left.\begin{matrix}C_3H_7'\\H\end{matrix}\right\}O$ ergeben. Beide aber sind nach ihren physikalischen Eigenschaften (Siedepunkt, specif. Gewicht) ebensowohl, wie nach ihren chemischen (Bildungs- und Umsetzungsweisen) ganz entschieden verschiedene Körper; da nun auch die Polymerie ausgeschlossen ist, so muss ein Fall von Metamerie vorliegen, und die Anordnung oder Gruppirung der Elemente des Radicals C_3H_7' in beiden Körpern eine abweichende sein.

Nun muss, wie S. 33 gezeigt wurde, die Theorie in der That die Existenzfähigkeit zweier Radicale von der Formel C_3H_7 voraussetzen, nämlich:

$$\left\{\begin{matrix}CH_3\\ |\\ CH_2\\ |\\ CH_2.\end{matrix}\right. \quad \text{und} \quad \left\{\begin{matrix}CH_3\\ |\\ CH.\\ |\\ CH_3\end{matrix}\right.$$

Propyl Isopropyl

Bei Propyl befindet sich die ungesättigte Valenz an einem am Ende der Kette liegenden Kohlenstoffatome, beim Isopropyl an dem mittleren. Die Structurformeln für beide isomere Alkohole könnten demnach geschrieben werden:

$$\begin{cases} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2OH \end{cases} \qquad \begin{cases} CH_3 \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_3 \end{cases}$$

Propylalkohol Isopropylalkohol

Es lehrt nun die Erfahrung, dass Alkohole, welche die Atomgruppe CH_2OH enthalten, mit oxydirenden Agentien behandelt, in Säuren mit gleichem Kohlenstoffgehalt übergehen, indem die Atomgruppe CH_2OH durch Austritt von 2 H und Ersatz derselben durch 1 O in die Gruppe $COOH$ (Carboxyl, Rest der Kohlensäure) übergeht. In der That verwandelt sich auch der Propylalkohol auf diese Weise in Propionsäure:

$$\begin{cases} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2OH \end{cases} + 2O = \begin{cases} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{cases} + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Propylalkohol Propionsäure

Ist aber die für den Isopropylalkohol aufgestellte Structurformel richtig, so kann diese Verbindung nach obigem Modus nicht in eine Säure übergehen, denn sie enthält nicht die Atomgruppe CH_2OH, in welcher sich zwei nicht dem Wasserreste angehörige, durch 1 At. Sauerstoff vertretbare Wasserstoffatome befinden, sondern die Atomgruppe $CHOH$; in dieser aber befinden sich gar keine zwei nicht dem Wasserreste angehörige direct an den Kohlenstoff gelagerte Wasserstoffatome, sondern nur eines; eine Vertretung von 2 H Atomen durch 1 At. O, ist daher hier einfach nicht möglich. In der That, behandeln wir den Isopropylalkohol mit Oxydationsmitteln, so treten die beiden Wasserstoffatome am mittleren Kohlenstoffatome zu Wasser oxydirt aus, und es resultirt ein vollkommen neutraler Körper, das Aceton, als Rest:

$$\begin{cases} CH_3 \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_3 \end{cases} + O = \begin{cases} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{cases} + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Isopropylalkohol Aceton

Wir erhalten hinwiederum Isopropylalkohol, wenn wir Aceton mit Wasserstoff in statu nascendi behandeln:

$$\begin{cases} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{cases} + 2H = \begin{cases} CH_3 \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_3 \end{cases}$$

Aceton Isopropylalkohol

Es werden demnach beide Structurformeln durch gewichtige thatsächliche Verhältnisse gestützt.

Dass wir übrigens, von wechselnden Theorien ganz abgesehen, zu wirklichen Constitutionsformeln, welche uns einen sicheren Einblick in die näheren Bestandtheile oder Componenten der organischen Verbindungen gewähren, nur durch ein umfassendes Studium derselben, und durch richtige unzweideutige Interpretation möglichst zahlreicher Thatsachen gelangen, lässt sich an der verhältnissmässig so einfach constituirten Essigsäure am Klarsten nachweisen.

Zu wirklichen Constitutionsformeln gelangt man nur durch ein umfassendes Studium der organischen Verbindungen.

Die empirische Formel dieser Säure ist:

$$C_2H_4O_2.$$

Studiren wir nun das Verhalten dieser Säure näher, so finden wir, dass die vier Atome Wasserstoff darin keineswegs das gleiche Verhalten zeigen. Eines von den vieren lässt sich nämlich sehr leicht auf dem Wege der Salzbildung durch Metalle ersetzen, während die anderen drei diese leichte Vertretbarkeit durch Metalle nicht zeigen. Nehmen wir den einfachsten Fall, dass es sich dabei um einwerthige Metalle handelt, so ist, wenn wir mit M ein solches einwerthiges Metall bezeichnen, die allgemeine empirische Formel der essigsauren Salze:

$$C_2H_3MO_2.$$

Durch geeignete Reactionen können wir das Natriumsalz in das Silbersalz, dieses in das Kaliumsalz u. s. w. überführen, was uns zu dem Schlusse berechtigt, dass ein Wasserstoffatom in der Essigsäure sich an besonders angreifbarer Stelle befinden müsse und dass es immer ein und dasselbe Wasserstoffatom ist, welches in den verschiedenen essigsauren Salzen durch Metalle substituirt ist.

Zu demselben Schlusse, dass nämlich von den 4 Wasserstoffatomen der Essigsäure eines ein besonderes Verhalten zeigt, führt uns die Metamorphose, welche die Essigsäure durch Einwirkung von Chlor erleidet. Wir sehen dabei drei Atome Wasserstoff sehr leicht durch Chlor substituirt; behandeln wir aber das so erhaltene Product: die Trichloressigsäure, $C_2HCl_3O_2$, noch weiter mit Chlor, so gelingt es nicht, auch dieses vierte Wasserstoffatom noch durch Chlor zu substituiren. Dieses vierte in der Trichloressigsäure noch enthaltene Wasserstoffatom lässt sich aber mit derselben Leichtigkeit wie in der ursprünglichen Essigsäure, auf dem Wege der Salzbildung durch Metalle ersetzen und der Schluss, dass dieses vierte Atom in der That dasselbe ist, wie jenes in der ursprünglichen Essigsäure durch Metalle leicht vertretbare, erscheint sicherlich nicht gewagt.

Dass das verschiedene Verhalten der Wasserstoffatome in der Essigsäure durch die verschiedene Stellung oder Anordnung derselben, und dass der eigenthümliche Charakter des sogenannten typischen, d. h. durch Metalle vertretbaren Wasserstoffs, durch sein Verhältniss zu dem in der Essigsäure enthaltenen Sauerstoff bedingt sei, wird sehr wahrscheinlich, wenn wir das Verhalten der Essigsäure zu Phosphorchlorid ins Auge fassen. Essigsäure und Phosphorchlorid liefern nämlich Acetylchlorid, Phosphoroxychlorid und Salzsäure nach folgender Formelgleichung:

$$\underset{\text{Essigsäure}}{C_2H_4O_2} + PCl_5 = \underset{\text{Acetylchlorid}}{C_2H_3OCl} + HCl + PCl_3O$$

d. h. die Essigsäure geht in Acetylchlorid über durch Austritt von OH (Hydroxyl, Wasserrest) und Eintritt von Cl. Von den drei noch im Acetylchloride enthaltenen Wasserstoffatomen besitzt aber keines Vertretbarkeit durch Metalle auf dem Wege der Salzbildung; dieses leicht vertretbare ist mit Sauerstoff ausgetreten. Destilliren wir ein essigsaures Salz, d. h. Essigsäure, in welcher der sogenannte typische Wasserstoff durch ein Metall substituirt ist, mit Phosphorchlorid,

so ist der Vorgang nur insofern verschieden, als nun neben Acetylchlorid und Phosphoroxychlorid ein Chlormetall gebildet wird; es tritt in diesem Falle aus der Essigsäure OM aus und Chlor ein.

Behandeln wir endlich Acetylchlorid mit Wasser, so wird das Chloratom mit Leichtigkeit gegen OH ausgetauscht und es wird dadurch Essigsäure regenerirt ($C_2H_3ClO + H_2O = HCl + C_2H_4O_2$); durch Kalihydrat geht Acetylchlorid in essigsaures Kalium über ($C_2H_3ClO + 2KHO = KCl + C_2H_3KO_2$). Daraus folgt ohne Weiteres, dass die Stellung von OM in den essigsauren Salzen, und jene von OH in der Essigsäure die gleiche sein müsse; dass das sogenannte typische, d. h. das durch Metalle auf dem Wege der Salzbildung leicht substituirbare Wasserstoffatom der Essigsäure an ein Sauerstoffatom gebunden ist, sonach nicht mit dem Kohlenstoffkern in directer Verbindung steht.

Wenn wir Essigsäure der Elektrolyse unterwerfen, so zerfällt sie nach der Formelgleichung: $2(C_2H_4O_2) + O = 2(CH_3) + 2CO_2 + H_2O$ in Methyl, Kohlensäure und Wasser, und wir erhalten direct essigsaures Natrium, wenn wir Natriummethyl auf Kohlensäure einwirken lassen; hieraus, sowie aus anderen weiteren Prämissen ergiebt sich, dass das Radical der Essigsäure: C_2H_3O, Methyl CH_3 und Carbonyl CO (das Radical der Kohlensäure) als nähere Componenten enthält. Alle diese Beziehungen finden ihren Ausdruck in nachstehenden Formeln:

I.	II.	III.
$CH_3.CO.OH$	$\left.\begin{matrix}CH_3.CO\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left\{\begin{matrix}CH_3\\ \vert \\CO.OH\end{matrix}\right.$

Alle diese drei Formeln, worunter II. die typische und III. die Structuranschauung repräsentirt, drücken factisch das Gleiche aus.

Sie sagen über die Constitution der Essigsäure so viel aus, als man an der Hand der Erfahrung darüber überhaupt aussagen kann.

Homologe und heterologe Reihen.

Viele organische Verbindungen, die ihrem chemischen Charakter nach sehr nahe verwandt sind, zeigen eine sehr bemerkenswerthe Analogie der Zusammensetzung. Sie lassen sich nämlich in Reihen bringen, deren einzelne Glieder sich in ihrer Zusammensetzung durch *n* mal CH_2 unterscheiden und zwar in der Art, dass von dem Anfangsgliede beginnend, jedes nachfolgende CH_2 mehr enthält. Eine derartige homologe Reihe bilden die (normalen) einbasischen Säuren von der allgemeinen Formel $C_nH_{2n}O_2$, nämlich: Homologie.

Ameisensäure	$= C\ H_2\ O_2$
Essigsäure	$= C_2H_4\ O_2$
Propionsäure	$= C_3H_6\ O_2$
Buttersäure	$= C_4H_8\ O_2$
Valeriansäure	$= C_5H_{10}O_2$
Capronsäure	$= C_6H_{12}O_2$
Oenanthylsäure	$= C_7H_{14}O_2$
etc. etc.	

Ferner die substituirten Ammoniake oder Ammoniakbasen:

Methylamin	$= C\,H_5\,N$
Aethylamin	$= C_2H_7\,N$
Propylamin	$= C_3H_9\,N$
Butylamin	$= C_4H_{11}N$
Amylamin	$= C_5H_{13}N$
—	—
Caprylamin	$= C_8H_{19}N$

und viele andere.

Homologen Reihen angehörende organische Verbindungen zeigen stets gleichen chemischen Charakter. Entweder sind die Glieder alle Säuren, oder alle Basen, oder Alkohole u. s. w. Auch in ihren besonderen Eigenschaften zeigen sie grosse Uebereinstimmung, die sich aber um so mehr abschwächt, je entfernter die Glieder von einander sind, während nebeneinander stehende Glieder sich so ähnlich verhalten, dass sie zuweilen, äusserlich genommen, sich kaum von einander unterscheiden lassen. So sind Ameisensäure und Essigsäure ausserordentlich ähnliche Säuren; dagegen lassen sich durch ihre Eigenschaften Ameisensäure und Stearinsäure, letztere eines der höchsten Glieder der Reihe, kaum mehr als Glieder einer Reihe erkennen. Bei der homologen Reihe der sogenannten fetten Säuren namentlich lässt sich die Regelmässigkeit in der Differenzirung der Eigenschaften mit Erhöhung des C_nH_{2n} Factors sehr gut verfolgen. Von der Ameisensäure, dem ersten Gliede beginnend, nimmt mit jedem nachfolgenden Gliede die Löslichkeit in Wasser und die Sättigungscapacität ab, dagegen steigt der Siedepunkt (vergl. unten) und die Consistenz. Die niedrigeren Glieder der Reihe sind flüchtig, die höheren nichtflüchtig, die niedrigeren flüssig, die höheren fest; bei den letzteren steigt aber mit dem C_nH_{2n} Factor auch der Schmelzpunkt. Es zeigt sich sonach in der steigenden Differenz der Eigenschaften ein ähnliches Verhältniss wie bei den basischen Metalloxyden, vom Kali beginnend bis zur Thonerde. Während Kali und Natron, Strontian und Baryt, die nebeneinander stehenden Glieder einer natürlichen Reihe von Basen, die grösste Analogie zeigen, ist eine Aehnlichkeit zwischen Kali und Thonerde, den Endgliedern der Reihe, kaum mehr zu erkennen.

Die Glieder homologer Reihen geben analoge Zersetzungsproducte, die unter sich selbst wieder homolog sind.

Die Uebereinstimmung in den Gliedern homologer Reihen giebt sich auch dadurch zu erkennen, dass sie gleichen zersetzenden Einwirkungen ausgesetzt, analoge Zersetzungsproducte geben, die selbst wieder unter sich homolog sind. Dieses trifft unter anderen zu bei den nachstehenden (normalen) Alkoholen:

$C_2H_6O + O$	$=$	$C_2H_4O + H_2O$	$C_2H_4O + O$	$=$	$C_2H_4O_2$
Aethylalkohol		Aldehyd	Aldehyd		Essigsäure
$C_3H_8O + O$	$=$	$C_3H_6O + H_2O$	$C_3H_6O + O$	$=$	$C_3H_6O_2$
Propylalkohol		Propylaldehyd	Propylaldehyd		Propionsäure
$C_4H_{10}O + O$	$=$	$C_4H_8O + H_2O$	$C_4H_8O + O$	$=$	$C_4H_8O_2$
Butylalkohol		Butylaldehyd	Butylaldehyd		Buttersäure
$C_5H_{12}O + O$	$=$	$C_5H_{10}O + H_2O$	$C_5H_{10}O + O$	$=$	$C_5H_{10}O_2$
Amylalkohol		Valeraldehyd	Valeraldehyd		Valeriansäure

u. s. w.

Aus den Alkoholen entstehen also analoge Zersetzungsproducte: Aldehyde und Säuren, die unter sich ebenfalls wieder homolog sind. Die Alkohole, Aldehyde und Säuren sind in ihrer wechselseitigen Beziehung nicht homolog; es sind Substanzen, die durch chemische Metamorphosen auseinander erzeugt werden; indem man derartige Substanzen in eine Reihe zusammenfasst, erhält man die sogenannten heterologen oder genetischen Reihen. In obenstehendem Schema sind Aethyl-, Propyl-, Butyl- und Amylalkohol; Aethyl-Aldehyd, Propyl-, Butyl- und Valeraldehyd; endlich Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure und Baldriansäure einander homolog; dagegen Aethylalkohol, Aldehyd und Essigsäure, — Propylalkohol, Propylaldehyd und Propionsäure, — Butylalkohol, Butylaldehyd und Buttersäure, — Amylalkohol endlich, Valeraldehyd und Valeriansäure bilden je eine heterologe Reihe.

Wahre Homologie setzt natürlich analoge Constitution oder Structur der betreffenden Verbindungen voraus.

Physikalische Verhältnisse organischer Verbindungen.

1. Siedepunktsregelmässigkeiten homologer Verbindungen.

Siedepunktsregelmässigkeiten organischer homologer Verbindungen.

Bei vielen flüssigen und flüchtigen organischen Verbindungen hat man die Beobachtung gemacht, dass ihre Siedepunkte in einer bestimmten und einfachen Beziehung zu ihrer Zusammensetzung stehen, so zwar, dass die Siedepunktsdifferenzen den Zusammensetzungsdifferenzen proportional sind. Namentlich beobachtet man dies bei homologen Reihen.

Bei einigen homologen Reihen hat sich das Gesetz herausgestellt, dass eine Zusammensetzungsdifferenz von CH_2 einer Siedepunktsdifferenz von 19° entspricht.

So z. B.

Ameisensäure	CH_2O_2	siedet bei	99° C.	Diff.	19° C.
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	„ „	118°	„	19°
Propionsäure	$C_3H_6O_2$	„ „	137°	„	19°
Buttersäure	$C_4H_8O_2$	„ „	156°	„	19°
Valeriansäure	$C_5H_{10}O_2$	„ „	175°		

ferner

Methylalkohol	CH_4O	siedet bei	59° C.	Diff.	19° C.
Aethylalkohol	C_2H_6O	„ „	78°	„	19°
Propylalkohol	C_3H_8O	„ „	97°	„	19°
Butylalkohol	$C_4H_{10}O$	„ „	116°	„	19°
Amylalkohol	$C_5H_{12}O$	„ „	135°		

Bei einer Reihe homologer Kohlenwasserstoffe, deren Ausgangspunkt das Benzol: C_6H_6, ist, ist die Siedepunktsdifferenz eine andere. Sie beträgt für je CH_2 28 bis 29° C.

Es gilt dies Gesetz aber nur für wirklich homologe Reihen, für Verbindungen von analoger Constitution.

Essigsäure, $C_2H_4O_2$, und essigsaures Methyl, $C_3H_6O_2$, unterscheiden sich ebenfalls in ihrer Zusammensetzung durch CH_2, sie besitzen aber eine ganz abweichende Constitution, es findet sich daher auch die Siedepunktsregelmässigkeit bei ihnen nicht. Die Essigsäure siedet bei 118° C., das essigsaure Methyl bei 55° C., die Siedepunktsdifferenz beträgt daher hier nicht 19° sondern 63°. Dagegen bei den wirklich homologen Körpern:

Essigsaures Methyl	$C_3H_6O_2$	siedet bei 55° C.	Diff. 19° C.
Essigsaures Aethyl	$C_4H_8O_2$	„ „ 74°	

zeigt sich die Regelmässigkeit wieder.

Für isomere Körper von ungleicher chemischer Constitution gilt diese Regelmässigkeit ebenfalls nicht. So siedet der normale Propylalkohol bei 97°, der Isopropylalkohol dagegen bei 85° C., der normale Butylalkohol bei 116°, der tertiäre Pseudobutylalkohol dagegen bei 82° C. u. s. w.

2. Volumenverhältnisse organischer Verbindungen.

a. Specifische Volumina organischer Gase und Dämpfe.

Volumenverhältnisse organischer Verbindungen.

Nach dem bereits im I. Bde. dieses Werkes 4. Aufl. S. 387 näher entwickelten Hauptsatze der Volumtheorie erfüllen die Moleküle aller einfachen und zusammengesetzten Gase und Dämpfe gleiche Räume. Auf das Volum eines Atoms Wasserstoff als Einheit bezogen, sind alle Moleküle zweivolumig, sie repräsentiren 2 Volumina, oder sie nehmen einen doppelt so grossen Raum ein, wie der von einem Atom Wasserstoff erfüllte. Gilt dieses Gesetz auch für die Moleküle gas- oder dampfförmiger organischer Verbindungen? Die Erfahrung bestätigt das theoretische Postulat. Aus den Dampfdichtebestimmungen derartiger Verbindungen ergiebt sich, dass auch die Moleküle organischer Verbindungen zweivolumig sind.

Specifisches oder Molekularvolumen.

Unter specifischem Volumen oder Molekularvolumen verstehen wir die relativen Räume, welche die Moleküle verschiedener Körper in Gas- oder Dampfgestalt erfüllen. Man erhält für diese relativen Räume einen Ausdruck, indem man mit dem specifischen Gewichte des Gases oder Dampfes in das Molekulargewicht dividirt. Der Quotient ist das specifische Volumen. Er zeigt das relative Volumen äquivalenter Gewichtsmengen verschiedener Gase und Dämpfe an. Auf diese Weise ergiebt sich das specifische Volumen nachstehender Elemente und Verbindungen wie folgt:

Substanz	Symbole und Formeln	Molekulargewicht	Specifisches Gewicht H = 1	Relative Raumerfüllung oder specif. Vol.
Sauerstoff	O O	32	16	2
Wasserstoff	H H	2	1	2
Stickstoff	N N	28	14	2
Chlor	Cl Cl	71	35,5	2
Chlorwasserstoff . . .	H Cl	36,5	18,25	2
Ammoniak	NH_3	17	8,5	2
Chloräthyl	C_2H_5Cl	64,5	32,25	2
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	60	30	2
Cyanwasserstoff . . .	C N H	27	13,5	2
Valeriansaures Aethyl	$C_7H_{14}O_2$	130	65	2

So wie obige organische Verbindungen verhalten sich alle flüchtigen organischen Verbindungen, alle haben ein gleiches Molekularvolumen. Da aber die Molekulargewichte organischer Substanzen sehr verschieden sind, so folgt, dass das Volumen organischer Verbindungen von ihrem Molekulargewichte unabhängig ist.

Organische Radicale vertreten Elemente nicht nur gewichtlich sondern auch räumlich.

Wir müssen ferner annehmen, dass, wenn organische Radicale Elemente in Verbindungen ersetzen, sie dieselben auch nach bestimmten Raumverhältnissen vertreten, dass sie in der Verbindung denselben Raum einnehmen, den früher das Element eingenommen hatte.

Der Raum, welchen die Atomgruppe Cyan: CN, in der Cyanwasserstoffsäure einnimmt, ist äquivalent demjenigen, welchen 1 Atom Cl in der Chlorwasserstoffsäure, 1 Atom Brom in der Bromwasserstoffsäure einnimmt, denn

HCN	HCl	HBr
= 2 Vol.	= 2 Vol.	= 2 Vol.

Ein Molekül nachfolgender Verbindungen:

Cyanäthyl	Chloräthyl	Bromäthyl
C_5H_5CN	C_5H_5Cl	C_5H_5Br
= 2 Vol.	= 2 Vol.	= 2 Vol.

nimmt denselben Raum ein, wie die Wasserstoffverbindungen des Cyans, Chlors u. s. w., wir müssen daher annehmen, dass der Raum, welchen das organische Radical in diesen Verbindungen erfüllt, derselbe ist, welchen der Wasserstoff in den Wasserstoffsäuren einnimmt.

Ebenso ist es mit den Substitutionsproducten. Wenn in der Essigsäure der Wasserstoff durch Chlor vertreten wird, so ändert sich das Volumen der Verbindung nicht. Wenn in dieser Säure nach der typischen Formel

$\left.\begin{matrix} C_2H_3O' \\ H \end{matrix}\right\} O$

H durch Acetyl, C_2H_3O, vertreten wird und Essigsäureanhydrid, $\left.\begin{matrix} C_2H_3O' \\ C_2H_3O' \end{matrix}\right\} O$, entsteht, so bleibt das Volumen dasselbe.

Hieraus ergiebt sich, dass die Radicale sich nicht nur gewichtlich vertreten können, sondern dass sie auch einen äquivalenten Raum einnehmen, wie die Radicale oder Elemente, welche sie vertreten, z. B. der Wasserstoff; indem das Volumen der Verbindung sich nicht ändert mit dem durch das eintretende Radical veränderten Moleculargewichte.

Einwerthige Radicale sind also nicht allein solche, welche 1 At. H gewichtlich äquivalent sind, sondern es sind auch solche, welche in der Verbindung denselben Raum einnehmen, wie das eine Atom Wasserstoff, welches sie ersetzt haben.

Zweiwerthige Radicale sind äquivalent 2 H, aber auch räumlich äquivalent 2 H u. s. w.

b. Specifisches Volumen flüssiger organischer Verbindungen.

Specif. Vol. flüssiger organischer Verbindungen

Auch die specifischen Volumina flüssiger organischer Verbindungen lassen gesetzmässige Beziehungen zu ihrem Molekulargewichte und zu ihrer chemischen Constitution nicht verkennen. Man erhält das specifische Volumen flüssiger Verbindungen, indem man ihre Molekulargewichte durch die specifischen Gewichte (bei ihren Siedetemperaturen) dividirt.

zeigt bei homologen Verbindungen Regelmässigkeiten.

So ist das specifische Gewicht des Aethylalkohols bei seiner Siedetemperatur 78·4° C. = 0·736; daher sein specifisches Volumen:

$$\frac{46}{0{\cdot}736} = 62{\cdot}5,$$

d. h. 46 Grm. Alkohol nehmen bei 78·4° C. den Raum von 62·5 Cubikcentimetern ein.

1. Für homologe Verbindungen hat sich die Gesetzmässigkeit ergeben, dass einer Zusammensetzungsdifferenz von einmal CH_2 eine Differenz von 22 im specifischen Volumen entspricht.

Substanz	Formel	Molekulargewicht	Specif. Vol.	Differenz
Ameisensäure	$C\,H_2\,O_2$	46	42	—
Essigsäure	$C_2H_4\,O_2$	60	64	22
Propionsäure	$C_3H_6\,O_2$	74	86	22
Buttersäure	$C_4H_8\,O_2$	88	108	22
Valeriansäure . . .	$C_5H_{10}O_2$	102	130	22

2. Verbindungen, bei welchen die Differenz in der Anzahl der Kohlenstoffatome zwei, die Differenz aber in der Anzahl der Wasserstoffatome vier beträgt, haben dasselbe specifische Volumen; so z. B.:

	Formel	Molekulargewicht	Specif. Vol.
Octan . .	$C_8 H_{18}$	114	187
Cymol . .	$C_{10} H_{14}$	134	187

Das specifische Volumen des Kohlenstoffs ist daher doppelt so gross, wie jenes des Wasserstoffs.

3. Auch isomere und metamere Körper haben häufig dasselbe specifische Volumen. Ferner hat es sich herausgestellt, dass das specifische Volumen des Sauerstoffs in den organischen Verbindungen ein verschiedenes und davon abhängig ist, in welcher Weise der Sauerstoff mit dem Kohlenstoff verbunden ist.

3. Optisches Verhalten der organischen Verbindungen.

Von den hierher gehörigen Verhältnissen verdienen Erwähnung das specifische Brechungsvermögen, und die Circumpolarisation. Specifisches Brechungsvermögen.

Multiplicirt man das specifische Brechungsvermögen organischer Verbindungen (bekanntlich eine Constante) mit dem Molekulargewichte derselben, so erhält man das sogenannte molekulare Brechungsvermögen als eine Zahl, welche von der chemischen Zusammensetzung abhängig erscheint. So hat man gefunden, dass viele isomere und metamere Körper das gleiche molekulare Brechungsvermögen besitzen, bei homologen Verbindungen dasselbe für je CH_2 um 7·6 steigt, dass auch die Anzahl der Wasserstoffatome darauf einen gesetzmässigen Einfluss ausübt u. a. m. Doch hat man diese und andere Regelmässigkeiten nur bei einer gewissen Classe organischer Substanzen: den sogenannten Fettkörpern, genauer studirt.

Gewisse organische Verbindungen haben in Lösung die Eigenschaft, die Polarisationsebene des Lichtes zu drehen. Drehen sie dieselbe nach rechts, so nennt man sie rechtsdrehend oder dextrogyr, drehen sie dieselbe nach links, so bezeichnet man sie als linksdrehend oder levogyr. Circumpolarisation.

Es hat sich ferner ergeben, dass das Drehungsvermögen derartiger Lösungen ihrem Gehalte an drehender Substanz gerade proportional ist. Es lässt sich demnach der Gehalt einer Lösung an drehender Substanz durch einfache Messung des Drehungswinkels der Polarisationsebene mittelst der sogenannten Polariskope genau bestimmen. So bestimmt man den Gehalt einer Lösung an Rohrzucker oder an Traubenzucker am Einfachsten auf diese Weise, da beide Körper zu den circumpolarisirenden gehören.

Es ist bemerkenswerth, dass bis nun das Drehungsvermögen nur bei solchen organischen Verbindungen beobachtet wurde, die durch den Lebens-

process erzeugt sind, oder die wenigstens aus Verbindungen dieses Ursprungs entstanden sind.

Optische Eigenschaften hemiëdrischer Krystalle.

Die Krystalle einiger sehr ähnlicher organischer Substanzen sind verschieden durch die Lage gewisser hemiëdrischer Flächen, welche bei den Krystallen der einen Verbindung an der rechten, bei denen der anderen an der linken Seite liegen, so dass die Form der einen das genaue Spiegelbild der anderen ist. Die Lösungen solcher Krystalle verhalten sich gewöhnlich gegen polarisirtes Licht entgegengesetzt. Die rechts hemiëdrischen drehen die Polarisationsebene nach rechts, die links hemiëdrischen nach links.

4. Sonstige physikalische Charaktere organischer Verbindungen.

Sonstige physikalische Charaktere organischer Verbindungen.

Die organischen Verbindungen sind bei gewöhnlichen Temperaturverhältnissen theils fest, theils flüssig, theils luftförmig. Viele sind flüchtig und vermögen alle drei Aggregatzustände anzunehmen, andere, und es gehört hierher eine grosse Anzahl derselben, sind nichtflüchtig, d h. sie werden bei dem Versuche, sie durch Wärme in Dampf zu verwandeln, zersetzt. Die festen und solche, die in niederer Temperatur zu erstarren vermögen, sind zum Theil der Krystallisation fähig, ja wir treffen unter den organischen Verbindungen ganz eminent krystallisationsfähige -an, andere dagegen sind amorph.

Das specifische Gewicht fester und flüssiger organischer Verbindungen liegt (auf Wasser bezogen) zwischen 0·62 und 2·33.

Viele organische Verbindungen sind ungefärbt und vollkommen durchsichtig, andere weiss und mehr oder weniger undurchsichtig, wieder andere von charakteristischer (von Verunreinigungen unabhängiger) Farbe. Die prachtvollsten geschätztesten Farbstoffe, wie Indigo, Alizarin, die Anilinfarben zählen zu den organischen Verbindungen. Dass die Farbe von der chemischen Zusammensetzung abhängig ist, ergiebt sich daraus, dass die geringste Zusammensetzungsänderung dieselbe entweder zerstört oder in der Nüance verändert. Viele organische Verbindungen sind geschmack- und geruchlos, andere aber wieder durch charakteristischen Geschmack oder Geruch ausgezeichnet. Viele schmecken stark und rein sauer, andere süss, wieder andere mehr oder weniger intensiv bitter, einige sogar laugenhaft, wie die kaustischen Alkalien. Auch die Gerüche sind sehr verschieden; einige sehr werthvolle Wohlgerüche, andere von durchdringend unangenehmem Geruche. Auch hier ist die chemische Zusammensetzung von entschiedenstem Einflusse. So besitzen alle Kohlenwasserstoffe einen sehr ähnlichen aromatischen Geruch. Viele sogenannte zusammengesetzte Aether einen mehr oder weniger angenehmen fruchtartigen, alle flüchtigen schwefelhaltigen organischen Verbindungen einen mehr oder weniger durchdringend unangenehm lauchartigen Geruch. Alle Alkaloide schmecken mehr oder weniger intensiv bitter, ähnlich die Glucoside u. s. w.

Ihrem chemischen Charakter nach sind die organischen Verbindungen Säuren, Basen oder indifferent, aber dann nach Merkmalen gegliedert, die als organischen Verbindungen eigenthümlich, erst bei ihrer näheren Betrachtung Erwähnung finden können.

Die am häufigsten für organische Verbindungen in Anwendung gezogenen Lösungsmittel, in welchen sie sich einfach, d. h. ohne chemische Veränderung auflösen, oder auch nicht auflösen, sind Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Essigsäure. Auch hier lässt sich der Einfluss der chemischen Zusammensetzung auf das Verhalten zu diesen verschiedenen Lösungsmitteln nicht verkennen, wie wir im Verlaufe des Werkes noch vielfach ersehen werden.

Gesetzmässigkeiten in der Einwirkung chemisch wirksamer Stoffe auf organische Verbindungen.

Sehr geistvoll hat ein Chemiker hervorgehoben, dass es nicht die Gegenwart der Körper sei, mit welcher sich die Chemie beschäftige, sondern vielmehr ihre Vergangenheit und ihre Zukunft. In der That bezieht sich ein eingehenderes chemisches Studium der Körper vorzugsweise auf ihre Bildungsweisen, d. h. darauf, wie und woraus sie entstehen können und auf ihre Zersetzungen, die sie unter der Einwirkung verschiedener Agentien erleiden, sonach darauf, was aus ihnen unter solchen Einwirkungen zu werden vermag. Wir studiren die organischen Verbindungen, indem wir sie durch geeignete Einwirkung in ihre einzelnen Componenten zu zerlegen suchen (analytische Methode), und indem wir sie aus diesen Componenten, ja selbst aus ihren Elementen wieder aufzubauen versuchen (Synthese).

Die Agentien, mittelst welcher wir die Zersetzungen organischer Verbindungen studiren, sind keine anderen wie diejenigen, die wir als chemisch wirksam auch bei dem Studium anorganischer Körper anwenden. Ihre Wirkung entspricht im Allgemeinen ihrer Natur, wird aber durch die Eigenthümlichkeit der Kohlenstoffverbindungen wesentlich beeinflusst, und lässt gewisse der Verallgemeinerung fähige Gesetzmässigkeiten unschwer erkennen.

Wir geben in Nachstehendem in gedrängter Kürze das Wichtigste davon.

Einwirkung des Sauerstoffs.

Die Wirkung des Sauerstoffs auf organische Verbindungen ist natürlich eine oxydirende. Sie erfolgt aber mit verschiedener Energie und unter verschiedenen Modalitäten. Einwirkung des Sauerstoffs.

1. Manche organische Substanzen oxydiren sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, indem sie der atmosphärischen Luft den Sauerstoff entziehen.

Diese Oxydation wird zuweilen durch die Gegenwart dritter Körper, die als Sauerstoff-Ueberträger wirken, sehr begünstigt. Ein solcher Körper ist das Platinschwarz.

2. Die Oxydation der organischen Verbindung erfolgt erst bei höherer Temperatur, oder sie ist eine indirecte. Der einwirkende Sauerstoff entzieht der organischen Verbindung Wasserstoff, mit welchem er sich zu Wasser vereinigt.

Einwirkung der Superoxyde, der Chromsäure, der Uebermangansäure, der Oxyde der schweren Metalle,

3. Aehnlich wie der freie Sauerstoff wirkt der in den Superoxyden, der Chromsäure, der Uebermangansäure und den Oxyden der schweren Metalle gebundene.

Die Chromsäure wirkt auf viele organische Verbindungen so energisch oxydirend ein, dass sie sich entzünden und verbrennen. In wässeriger Lösung wirkt die Chromsäure weniger heftig ein, ebenso wenn man statt reiner Chromsäure ein Gemisch von saurem chromsaurem Kalium und Schwefelsäure anwendet.

Es tritt dabei der Fall ein, dass die organische Verbindung einfach Sauerstoff aufnimmt, oder dass ihr unter Bildung von Wasser Wasserstoff entzogen wird. Häufig wird aber auch ein Theil des Kohlenstoffs derselben oxydirt und in Kohlensäure verwandelt. Die Chromsäure geht dabei in Chromoxyd über.

Aehnlich wie die Chromsäure wirkt die Chlorsäure. Ein Gemenge von chlorsaurem Kalium und Chlorwasserstoffsäure wirkt lebhaft oxydirend, zugleich aber durch das Freiwerden des Chlors wie Chlorgas.

Die Oxyde der schweren Metalle, besonders die Superoxyde, geben ebenfalls unter Umständen ihren Sauerstoff leicht an organische Verbindungen ab, indem sie dabei in niedrigere Oxyde oder in regulinische Metalle übergehen. Beim blossen Zusammenreiben mit trockenem Bleisuperoxyd verbrennen manche organische Verbindungen, wie z. B. Weinsäure. Aehnlich wie reine Superoxyde wirken Gemische von Superoxyden mit Schwefelsäure, z. B. Mangansuperoxyd und Schwefelsäure.

Organische Elementaranalyse,

Auch Kupferoxyd wirkt unter Umständen oxydirend auf die Lösungen organischer Substanzen, namentlich bei Gegenwart von freiem Alkali. Das Oxyd wird dabei zu Oxydul reducirt. Wenn man organische Substanzen mit Kupferoxyd glüht, so verbrennen sie vollständig. Sämmtlicher Kohlenstoff wird zu Kohlensäure, sämmtlicher Wasserstoff zu Wasser oxydirt. Auf diesem Verhalten beruht das Princip der organischen Elementaranalyse.

des Ozonsauerstoffs.

4. Ozonsauerstoff wirkt auf viele organische Substanzen bei gewöhnlicher Temperatur ein, auf die gewöhnlicher Sauerstoff bei dieser Temperatur keine Einwirkung zeigt. Die Art der Wirkung ist häufig der der Superoxyde analog.

Einwirkung des Chlors, Broms und Jods.

Einwirkung von Chlor, Brom und Jod.

Die Modalitäten der Einwirkung sind folgende:

1. Es findet einfacher Eintritt des Chlors statt: directe Addition desselben zu dem Molekül der organischen Verbindung.

2. Das Chlor entzieht der organischen Verbindung einen Theil ihres Wasserstoffs, damit Chlorwasserstoffsäure bildend, welche entweicht und die als Chlorwasserstoffsäure ausgetretenen Wasserstoffatome werden durch ebenso viele Chloratome ersetzt (Substitution).

3. Es finden die unter 1 und 2 beschriebenen Einwirkungen nach einander statt.

4. Das Chlor wirkt auf organische Verbindungen bei Gegenwart von Wasser indirect oxydirend. Es wird dabei Wasser zersetzt, dessen Sauerstoff in die organische Verbindung eintritt, während der Wasserstoff des Wassers sich mit dem Chlor zu Chlorwasserstoffsäure vereinigt.

Das Bleichen organischer Stoffe durch Chlor ist zum Theil ebenfalls auf die Einwirkung des Chlors im letzteren Sinne zurückzuführen.

Analog dem Chlor wirken Brom und Jod auf organische Verbindungen ein.

Einwirkung der Salpetersäure.

Einwirkung von Salpetersäure.

1. Die Salpetersäure wirkt energisch oxydirend, wobei sie selbst zu NO_2, N_2O_3, NO oder wohl auch gänzlich zu N reducirt wird, der entweicht, oder mit einem Theil des Kohlenstoffs Cyan bildet (siehe Bildungsweisen des Cyans, weiter unten). Der Sauerstoff tritt entweder geradezu in die organische Verbindung ein, oder er oxydirt einen Theil des Wasserstoffs zu Wasser, oder es findet beides gleichzeitig statt. Ein Theil des Kohlenstoffs der organischen Verbindung wird nicht selten in Oxalsäure oder Kohlensäure übergeführt.

2. Bei niedriger Temperatur wirkt Salpetersäure, oder ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure auf gewisse organische Verbindungen derart ein, dass 1 Mol. Salpetersäure 1 At. Sauerstoff abgiebt, welches mit 2 At. Wasserstoff der organischen Verbindung Wasser bildet, während die so erzeugte Untersalpetersäure für das ausgeschiedene Atom Wasserstoff in die organische Verbindung eintritt. Es findet also Substitution eines Atoms Wasserstoff durch 1 Mol. Untersalpetersäure oder Nitroyl, NO_2, statt.

Bei Anwendung eines Gemisches von Salpetersäure und Schwefelsäure findet diese Substitution noch leichter statt; es werden dann nicht selten mehr wie 1, — 2, 3 und mehr Atome Wasserstoff durch Untersalpetersäure substituirt.

Nitroverbindungen. Allgemeiner Charakter derselben.

Derartige Substitutionsproducte werden Nitroverbindungen genannt. Sie besitzen meistens den Charakter der Verbindung, aus der sie entstanden sind. Säure bleibt Säure, Base Base, indifferente Stoffe bleiben indifferent; doch wird mit der Anzahl der eintretenden Nitroyle der elektronegative Charakter der Verbindung gesteigert. Die meisten Nitroverbindungen verpuffen beim Erhitzen mehr oder weniger heftig; einige sind stark gelb gefärbt. Die Schiessbaumwolle liefert ein Beispiel einer stark verpuffenden Nitroverbindung.

Einwirkung der salpetrigen Säure.

Einwirkung der salpetrigen Säure.

Die salpetrige Säure wirkt im Allgemeinen heftig oxydirend. In vielen Fällen gestaltet sich ihre Wirkung wie folgt:

2 Atome Wasserstoff werden durch 1 Atom O der salpetrigen Säure zu Wasser oxydirt, 1 Atom O tritt in die organische Verbindung ein und N entweicht gasförmig. Es wird demnach NH gegen O ausgewechselt.

Aller Stickstoff, auch der der stickstoffhaltigen organischen Verbindung, entweicht dabei. Die so gebildeten Producte sind Säuren.

Bei der Behandlung gewisser Verbindungen mit salpetriger Säure in alkoholischer Lösung ist der Vorgang ein anderer. Es werden 3 At. H von 2 Mol. der Verbindung als Wasser ausgeschieden, und 1 At. N tritt dafür ein.

Man hat demnach in der salpetrigen Säure ein Mittel, in organische Verbindungen N einzuführen.

Einwirkung der Schwefelsäure.

Einwirkung der Schwefelsäure.

Die Wirkung der Schwefelsäure ist, je nachdem sie mehr oder weniger concentrirt, oder als Anhydrid in Anwendung kommt, sehr verschieden. Die häufigsten Fälle sind folgende:

1. Sie entzieht den organischen Verbindungen Wasserstoff und Sauerstoff, die zu Wasser zusammentreten und von der Säure aufgenommen werden.

2. Die Einwirkung ist, namentlich bei höherer Temperatur tritt dieser Fall ein, eine tiefergehende, es tritt Schwärzung und Verkohlung der organischen Substanz ein, ein Theil der Schwefelsäure wird reducirt und entweicht als schweflige Säure, während Kohlensäure, Kohlenoxyd und viele andere Producte gebildet werden.

3. Es werden unter der Einwirkung concentrirter Schwefelsäure eigenthümliche schwefelhaltige Säuren (Sulfonsäuren) erzeugt, welche insofern als gepaarte Schwefelsäuren betrachtet werden können, als sie noch den Schwefelsäurerest SO_3H oder den Schwefligsäurerest SO_2H enthalten. Dieser Rest tritt 1 oder 2 oder mehrmal an die Stelle von 1 oder 2 oder mehr At. H der organischen Verbindung, welche als Wasser austreten.

Einwirkung des Schwefelsäureanhydrids,

4. Wasserfreie Schwefelsäure oder Schwefelsäureanhydrid, zuweilen auch Schwefelsäurehydrat, wirken auf gewisse organische Substanzen in der Art ein, dass ein Theil des Sauerstoffs mit Wasserstoff der organischen Substanz Wasser bildet, während der Rest in die organische Verbindung selbst eintritt.

Es entstehen demnach auch unter der Einwirkung des Schwefelsäureanhydrids schwefelhaltige organische Verbindungen.

5. Verdünnte Schwefelsäure bewirkt zuweilen sogenannte Spaltung organischer Verbindungen, d. h. ein einfaches Zerfallen derselben in einfachere Atomcomplexe, wobei gewöhnlich die Elemente des Wassers aufgenommen werden, ohne dass aber im Uebrigen die Schwefelsäure als solche sich an der Zersetzung betheiligt.

Einwirkung der Phosphorsäure.

Einwirkung der Phosphorsäure.

Die verdünnte Phosphorsäure und die Phosphorsäurehydrate wirken auf organische Verbindungen der verdünnten Schwefelsäure ganz analog ein.

Phosphorsäureanhydrid wirkt ähnlich dem Schwefelsäureanhydrid und zwar vorzugsweise Wasser entziehend.

Einwirkung des Phosphorchlorids.

Einwirkung des Phosphorchlorids.

Das Phosphorchlorid, PCl_5, wirkt auf manche organische Verbindungen in sehr bemerkenswerther Weise ein; es treten nämlich unter seiner Einwirkung aus der sauerstoffhaltigen Verbindung 1 Atom Sauerstoff und 1 Atom Wasserstoff: OH (Wasserrest, Hydroxyl) aus, und 1 Atom Chlor in selbe ein; es wird dabei Phosphoroxychlorid und Chlorwasserstoffsäure gebildet. In solchen Fällen besteht die Wirkung demnach in Austausch von **O H** gegen Cl.

Aehnlich wie Phosphorchlorid wirkt Phosphoroxychlorid.

Einwirkung des Phosphoroxychlorids.

Seltener wird bei der Einwirkung des Phosphorchlorids auf organische Verbindungen Sauerstoff durch Chlor geradezu ersetzt.

Einwirkung des Wasserstoffs in *statu nascendi.*

Einwirkung des Wasserstoffs.

Der bis jetzt angewendeten Modalitäten der Einwirkung des Wasserstoffs auf organische Verbindungen sind mehrere. Man benutzt zur Entbindung des Wasserstoffs: Natriumamalgam bei Gegenwart von Wasser, Zink bei Gegenwart von verdünnten Säuren oder kaustischen Alkalien, galvanische Ströme bei Anwendung von Zinkelektroden, Quecksilber und Salzsäure, Kupfer, Wasser und Jodkalium.

Die wichtigeren durch Wasserstoff bewirkten Umsetzungen sind folgende:

1. Es findet sogenannte Rückwärtssubstitution statt: d. h. chlor-, brom- und jodhaltigen Substitutionsproducten wird Cl, Br und J entzogen, H tritt ein, und es wird auf diese Weise die ursprüngliche Verbindung regenerirt.

2. Der Wasserstoff addirt sich einfach zu dem Molekül der organischen Verbindung. Gewöhnlich werden 2 Atome = 1 Molekül Wasserstoff aufgenommen.

3. Nitroverbindungen wird durch nascirenden Wasserstoff (mit Natriumamalgam entwickelt) der Sauerstoff des substituirenden Nitroyls: NO_2 entzogen, und es entstehen stickstoffhaltige organische Verbindungen, die keine Nitroverbindungen mehr sind.

Einwirkung des Schwefelwasserstoffs.

Einwirkung des Schwefelwasserstoffs.

1. Es wird der Wasserstoff in die organische Verbindung aufgenommen und der Schwefel ausgeschieden.

2. **Nitroverbindungen** werden durch Schwefelwasserstoff häufig in der Weise zersetzt, dass 2 Atome O der Nitroverbindung mit 4 Atomen H des Schwefelwasserstoffs Wasser bilden, 2 Atome H des ersteren in die organische Verbindung eintreten und sich Schwefel abscheidet.

Die eigenthümliche Zersetzung der Nitroverbindungen durch Schwefelwasserstoff bietet einen Weg zur Darstellung künstlicher organischer Basen.

Diese eigenthümliche Zersetzung der Nitroverbindungen ist deshalb besonders interessant, weil sie einen Weg darbietet, um aus Nitroverbindungen eine Reihe künstlicher organischer Basen darzustellen. Sie ist aber qualitativ nicht verschieden von jenen, die gewisse Nitroverbindungen durch nascirenden Wasserstoff erleiden.

3. Es wird Schwefel in die organische Verbindung aufgenommen, während der Sauerstoff derselben mit dem Wasserstoffe des Schwefelwasserstoffs vereinigt als Wasser austritt.

Aehnlich wirken zuweilen Schwefelalkalien.

Einwirkung des Jodwasserstoffs.

Einwirkung des Jodwasserstoffs.

1. Die Jodwasserstoffsäure wirkt reducirend, d. h. es wird der organischen Verbindung Sauerstoff ohne Ersatz entzogen, der als Wasser austritt und Jod wird abgeschieden.

Aehnlich wie Jodwasserstoff wirkt Jodphosphor bei Gegenwart von Wasser, wobei ebenfalls die gebildete Jodwasserstoffsäure der einwirkende Factor ist.

2. 1 Atom H und 1 Atom O: Hydroxyl: OH, treten aus der organischen Verbindung aus, und 1 Atom Jod tritt in selbe ein.

3. Es findet einfache Addition der Jodwasserstoffsäure statt.

4. Es tritt ein Theil des Kohlenstoffs und Wasserstoffs der organischen Verbindung an Jod gebunden aus, Wasserstoff dagegen ein.

Auch durch Chlor- und Bromwasserstoffsäure kann in manchen Fällen OH gegen Cl oder Br ausgetauscht werden.

Einwirkung der unterchlorigen und chlorigen Säure.

Einwirkung der unterchlorigen und chlorigen Säure.

Unterchlorige Säure vereinigt sich mit gewissen organischen Verbindungen direct (durch Addition) zu chlor- und sauerstoffhaltigen Körpern.

Aehnlich wirkt zuweilen die chlorige Säure, wobei aber Austritt von 1 Mol. Wasser stattfindet.

Einwirkung der Alkalimetalle und des Zinks.

Einwirkung der Alkalimetalle und des Zinks.

1. Auf gewisse organische Substanzen wirken die Alkalimetalle derart ein, dass sie daraus Wasserstoff ausscheiden, während sie selbst in die Verbindung eintreten. Es wird dabei vorausgesetzt, dass die organische Substanz eine flüssige, sowie dass sie sauerstoffhaltig ist. Aehnlich wie Kalium wirkt Natrium.

2. Mit gewissen Kohlenwasserstoffen verbindet sich Kalium direct durch Addition.

3. Gewissen chlor-, brom- oder jodhaltigen organischen Substanzen wird durch Alkalimetalle, oder auch durch Zink, Cl, Br und J ohne Ersatz mehr oder weniger leicht entzogen.

4. Unter gewissen Umständen vermag Natrium- und Kaliumamalgam auch reducirend, d. h. Sauerstoff entziehend, zu wirken.

5. Zinkstaub (ein aus fein vertheiltem metallischem Zink, Zinkoxyd, kohlensaurem Zink und etwas Blei und Kadmium bestehendes Hüttenproduct) wirkt in vielen Fällen ebenfalls energisch reducirend.

Einwirkung der kaustischen Alkalien.

Einwirkung der kaustischen Alkalien.

1. Die kaustischen Alkalien bewirken Oxydation organischer Verbindungen und führen dieselben häufig in Säuren über, mit denen sie sich verbinden.

2. Die kaustischen Alkalien bewirken Spaltungen organischer Verbindungen, ähnlich der Schwefelsäure.

3. Zuweilen wird beim Kochen mit Kali chlor-, brom- oder jodhaltigen Substitutionsproducten Cl, Br, J entzogen und es treten dafür OK ein; es findet demnach gleichzeitig Rückwärtssubstitution und Oxydation statt.

Aehnlich wirkt übrigens Silberoxyd bei Gegenwart von Wasser.

4. Stickstoffhaltige organische Verbindungen mit den Hydraten der kaustischen Alkalien geglüht, zersetzen sich in der Weise, dass der Stickstoff der-

selben in Ammoniak, der Kohlenstoff in Kohlensäure und Kohlenwasserstoffe, der Wasserstoff in Wasser verwandelt wird. Es wird dabei das Hydratwasser der Alkalien zerlegt, der Wasserstoff verbindet sich mit dem Stickstoff zu Ammoniak, mit einem Theil des Kohlenstoffs ferner zu Kohlenwasserstoffen, wenn die Alkalien im Ueberschusse einwirken, der Sauerstoff dagegen mit Kohlenstoff zu Kohlensäure und mit dem Wasserstoff zu Wasser. Bei gehörigem Verhältnisse der Alkalien wird auf diese Weise sämmtlicher Stickstoff der organischen Substanz in Ammoniak verwandelt, wenn der Stickstoff darin nicht in der Form von Untersalpetersäure enthalten ist.

Hierauf gründet sich eine Methode der quantitativen Stickstoffbestimmung organischer Körper.

Einwirkung des Ammoniaks.

Die merkwürdigste Einwirkung des Ammoniaks auf organische Verbindungen ist die bereits bei der Begründung der Typentheorie erwähnte. Die Chlor-, Jod- und Bromverbindungen organischer Radicale setzen sich nämlich, durch Substitution des Wasserstoffs im Ammoniak durch die organischen Radicale, in sogenannte substituirte Ammoniake und eine Wasserstoffsäure um. Die so erzeugten Verbindungen sind Basen oder sogenannte Amide.

Einwirkung des Ammoniaks.

Einwirkung der Wärme.

In der Wärme sind die organischen Verbindungen entweder flüchtig, oder sie sind nichtflüchtig; d. h. sie lassen sich in der Hitze ohne Zersetzung in Gase verwandeln, oder sie werden dabei zersetzt. Aber auch die bei einer gewissen Wärme unzersetzt-flüchtigen organischen Verbindungen werden unter Abscheidung von Kohle zersetzt, wenn man sie in Dampfform durch glühende Röhren leitet. Umgekehrt gelingt es zuweilen, schwerflüchtige Substanzen, solche, deren Zersetzungstemperatur ihrem Siedepunkte sehr nahe liegt, dadurch unzersetzt zu verflüchtigen: zu destilliren, dass man die Operation mit sehr kleinen Mengen, im luftleeren Raume, oder in einem Gasstrome vornimmt, welcher auf die Substanz keine chemische Wirkung äussert.

Einwirkung der Wärme.

1. Werden gewisse organische Verbindungen in zugeschmolzenen starken Glasröhren erhitzt, sohin unter starkem Drucke, so gehen zuweilen sehr eigenthümliche Zersetzungen derselben vor sich, aber ebenso häufig gelingt es auf diese Weise, chemische Umsetzungen und Vereinigungen von organischen Verbindungen zu veranlassen, die auf anderem Wege nicht zu erzielen sind. Man hat auf diesem Wege viele sehr interessante Verbindungen dargestellt.

2. Viele organische Verbindungen bei Luftabschluss erhitzt: der trockenen Destillation unterworfen, zersetzen sich dabei in tiefgreifender Weise. Ihr Sauerstoff verbindet sich dabei mit einem Theil des Kohlenstoffs und Wasserstoffs zu Kohlenoxyd, Kohlensäure und Wasser, der Stickstoff mit Wasserstoff zu Ammoniak und Kohle bleibt zurück. Dieselbe ist bei stickstoffhaltigen thierischen Stoffen sehr reich an Stickstoff (Thierkohle, Beinschwarz). Dabei werden aber zahlreiche intermediäre Producte organischer Natur, aber von einfacherer Zusammensetzung erzeugt, theils Säuren, theils Basen, oder sogenannte empyreumatische Oele und Harze (Theer), ausserdem Gase (Leuchtgas aus Holz u. s. w., vgl. Bd. I, 4te Aufl., S. 354).

Trockene Destillation.

Einwirkung des Lichtes.

Einwirkung des Lichtes.

Das Licht übt auf organische Verbindungen häufig zersetzende Wirkungen aus; so zerfällt das im Dunkeln unzersetzt bleibende Jodäthyl am Lichte in Jod und Aethyl.

Auch Verbindungen und Substitutionen kann das Licht veranlassen. Diese Wirkungen gehen theils im zerstreuten Tageslichte, theils im directen Sonnenlichte vor sich, zuweilen sind die im zerstreuten Lichte bewirkten Zersetzungen oder Umwandlungen der Körper von jenen verschieden, welche im directen Sonnenlichte hervorgerufen werden.

Einwirkung des Stromes.

Einwirkung des Stromes.

Der galvanische Strom wirkt auf die Mehrzahl der organischen Verbindungen sehr energisch ein. Da die Vorgänge dabei bisher nur mit wässerigen Lösungen der Substanzen studirt werden konnten, wobei stets Wasserzersetzung stattfindet, so sind es eigentlich nur die Wirkungen des elektrolytischen Sauerstoffs und Wasserstoffs, die man beobachtete. Sie bestehen in einer Oxydation der organischen Verbindung am positiven Pole, und in einer Reduction am negativen Pole.

Spontane Zersetzung organischer Stoffe.

Gährung, Fäulniss, Verwesung.

So wie es sehr unbeständige, leicht zersetzbare anorganische Verbindungen giebt, so giebt es auch, und zwar in grosser Anzahl, sehr leicht zersetzbare organische Verbindungen.

Eine eigenthümliche Art sogenannter spontaner Zersetzung erleiden aber eine Anzahl organischer Verbindungen, die ausnahmslos Producte des Lebensprocesses sind, und in Pflanzen und Thieren mehr oder weniger reichlich vorkommen, wenn sie dem Lebenseinflusse entzogen unter gewissen Bedingungen sich selbst überlassen bleiben. Diese Zersetzungen sind unter der Bezeichnung Fäulniss und Gährung allgemein bekannt.

Unter Fäulniss versteht man die gewöhnlich mit üblen Gerüchen in Folge des Auftretens flüchtiger riechender Stoffe verbundene Zersetzung stickstoffhaltiger organischer, dem Lebenseinflusse entzogener Materien, die in einem Theile derselben unter dem Einflusse einer äusseren Ursache, wahrscheinlich aus der Luft stammender Keime und Sporen von Infusorien und Pilzen, beginnt, sich aber dann mit oder auch ohne deren weitere Mitwirkung durch ihre ganze Masse verbreitet. Die durch die Fäulniss gebildeten Producte sind gewöhnlich nicht verschieden von denjenigen, in welche der organische Körper durch die Einwirkung von Säuren, Alkalien und dergleichen zerfällt, sie sind aber verschieden bei den verschiedenen fäulnissfähigen Stoffen. Die Zahl der fäulnissfähigen Stoffe ist im Ganzen klein, sie sind aber sehr allgemein verbreitet. Es gehören hierher besonders die sogenannten Albuminate: stickstoff-

Fäulnissfähige Stoffe.

haltige, sehr complicirt zusammengesetzte, im Thier- und Pflanzenkörper vorkommende organische Verbindungen.

Eine ähnliche Selbstzersetzung organischer, hauptsächlich pflanzlicher organischer Verbindungen ist das Schimmeln, wobei die aus der Luft stammenden Keime des Schimmelpilzes sich auf Kosten der Elemente der organischen Verbindung entwickeln. Schimmeln.

Werden die durch die Fäulniss gebildeten intermediären Zersetzungsproducte organischer Verbindungen unter Mitwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs zu den Endproducten und zwar allmählich verbrannt, so bezeichnet man diesen Vorgang als Verwesung.

Einige organische Verbindungen faulen für sich nicht, sie sind im rein dargestellten Zustande nahezu unveränderlich; kommen sie aber mit gewissen pflanzlichen oder thierischen lebenden, in der Luft stets enthaltenen Keimen, oder mit gewissen fäulnissfähigen Körpern unter geeigneten Bedingungen in Berührung, so zerfallen auch sie unter dem Einflusse dieser Substanzen in einfachere Verbindungen, ohne dass die nun gleichzeitig sich entwickelnden und sich vermehrenden Keime, oder die fäulnissfähigen Körper durch ihre Affinität im chemischen Sinne zu wirken scheinen. Solche Körper, welche unter dem Einflusse eines anderen sich in einfachere Verbindungen spalten, nennt man gährungsfähige, und die diese Spaltung durch ihre Gegenwart veranlassenden Stoffe: Fermente. Gährungsfähige Stoffe. Fermente.

Unter Gährung versteht man sonach das Zerfallen, oder die Spaltung einer organischen Verbindung in einfachere Verbindungen unter dem Einflusse und der Berührung eines anderen bestimmten Stoffes: eines Fermentes. Gährung.

Der Traubenzucker z. B., eine nicht fäulniss- aber gährungsfähige organische Verbindung, zerfällt unter dem Einflusse der Bierhefe, eines pflanzlichen Fermentes, in Weingeist, Kohlensäure, und geringe Mengen von Glycerin und Bernsteinsäure.

Traubenzucker unter dem Einflusse thierischer Fermente zerfällt oder spaltet sich in anderer Weise; er liefert dann Milchsäure oder Buttersäure, Kohlensäure und Wasserstoffgas. Die Gährungsproducte verschieden nach der Natur des Fermentes.

Es kann also ein und derselbe Körper unter dem Einflusse verschiedener Fermente auch verschiedene Zersetzungen erleiden, oder mit anderen Worten, zu einer bestimmten Umsetzung bedarf im Allgemeinen jeder gährungsfähige Körper eines bestimmten Fermentes. Zuweilen werden bei Gährungsvorgängen die Elemente des Wassers aufgenommen. Zuweilen findet bei Gährungen Wasseraufnahme statt.

Die Natur der Fermente und die Art ihrer Wirkung hat wegen ihrer zum Theil räthselhaften Eigenthümlichkeit die Chemiker vielfach beschäftigt und verschiedene Theorien (Gährungstheorien) veranlasst. Natur der Fermente.

Obgleich übrigens viele Fermente noch so gut wie nicht gekannt sind, so scheint es nach neueren Untersuchungen kaum länger zu bezweifeln, dass das in gewissen Fermenten Wirksame: lebende thierische und pflanzliche entwickelungsfähige Keime (Pilze und Infusorien) seien, die in der atmosphärischen Luft stets vorhanden sind, und mit dem gährungsfähigen Körper einmal in Berührung, sich auch ohne weitere Einwirkung der Luft, auf Kosten der gährungsfähigen Körper entwickeln, und damit die Gährung hervorrufen. Die Art ihrer chemischen Wechselwirkung mit dem gährungsfähigen Körper ist aber noch keineswegs genügend aufgeklärt.

Das Eintreten der Verwesungs-, Fäulniss- und Gährungsvorgänge ist von gewissen Bedingungen abhängig; diese Bedingungen sind folgende: Bedingungen für das Eintreten der Fäulniss-, Gährungs- und Verwesungsvorgänge.

1. Gegenwart von atmosphärischer Luft. Sie ist zur Verwesung, wie schon aus ihrer Begriffsbestimmung sich ergiebt, unumgängliches Erfor-

derniss. Auch der Beginn der Fäulniss- und Gährungsvorgänge ist an die Gegenwart der atmosphärischen Luft geknüpft, wahrscheinlich, weil durch sie jene die Fäulniss und Gährung hervorrufenden pflanzlichen und thierischen Keime zugeführt werden; die bereits begonnene Umsetzung wird aber dann durch Abhaltung der Luft nicht mehr unterbrochen.

2. Gegenwart von Wasser. Ohne Wasser tritt weder Fäulniss noch Gährung ein.

3. Die Temperatur. Fäulniss und Gährung erfordern eine bestimmte Temperatur, die über 0^0 und unter 100^0 C. liegen muss. Frostkälte und Siedhitze verhindern den Beginn, und sistiren den Fortschritt der Fäulniss und Gährung. Gährungen erfolgen in der Regel am schnellsten bei einer zwischen 20^0 und 40^0 C. liegenden Temperatur. Auch ist in manchen Fällen die Temperatur von Einfluss auf die Gährungsproducte, so dass ein gährungsfähiger Körper bei verschiedenen Temperaturen auch verschiedene Producte der Gährung liefert. Durch Siedhitze und durch eine Temperatur unter 0^0 wird die einmal begonnene Fäulniss und Gährung vollständig unterbrochen, tritt jedoch bei geeigneter Temperatur und Luftzutritt wieder ein.

Fäulniss- und gährungswidrige Mittel.

4. Fäulniss und Gährung können verhindert werden durch Unwirksammachen des Fermentes, mittelst sogenannter fäulnisswidriger Mittel; es sind meist solche Stoffe, die die Keime tödten, oder das Ferment chemisch verändern. Hierher gehören Weingeist, starke Mineralsäuren, arsenige Säure, Chlor, Alaun, chromsaures Kalium, Metallsalze, Gerbstoff, Carbolsäure (Phenol), Kreosot u. a.

5. Fäulniss und Gährung treten bei dem Vorhandensein aller sonstigen Bedingungen nicht ein, wenn die zur Tödtung bereits vorhandener Keime vorher aufgekochten Flüssigkeiten mit Luft in Berührung gelassen werden, die vorher ausgeglüht wurde, oder die man durch Baumwolle, Asbest oder Schiessbaumwolle filtrirte. Auch wenn man die Luft durch mehrmals stark gebogene Glasröhren zutreten lässt und starke Bewegung vermeidet, soll eine Veränderung der fäulniss- oder gährungsfähigen Stoffe nicht eintreten, da durch die starken Biegungen der Röhre die Keime zurückgehalten werden (?).

Praktische Anwendung der wichtigsten Bedingungen, von welchen Fäulniss und Gährung abhängig sind.

Auf der richtigen Erkenntniss dieser Bedingungen beruhen die Methoden, deren wir uns zur Conservirung von Speisen, anatomischen Präparaten, Holz u. s. w. bedienen. Man conservirt Speisen durch Kochen und Aufbewahren in luftdicht verschlossenen Kapseln (Appert's Methode), Gemüse durch Kochen, Trocknen, Pressen und Aufbewahrung bei Abschluss der Luft, anatomische Präparate durch Aufbewahren in Weingeist (auch durch Wasserentziehung wirkend), Holz, indem man es mit Auflösungen von Metallsalzen imprägnirt, welche sich mit den fäulnissfähigen Stoffen desselben zu einer unlöslichen Verbindung vereinigen (Kyanisiren). Auf denselben Principien fusst die Conservirung organischer Stoffe durch Einsalzen, Zuckerzusatz (Wasserentziehung), Räuchern (Wasserentziehung und antiseptische Wirkung des im Rauche enthaltenen Kreosots), Tränkungen mit Lösungen von arseniger Säure, Bestreuen mit letzterer u. s. w.

Auf dem Nichteintreten der Fäulniss bei niederer Temperatur beruht es, dass man im hartgefrorenen Boden der Polarzonen noch so wohl erhaltene Mammuthe, vorweltliche Thiere, auffinden konnte, dass deren Fleisch noch ganz geniessbar war.

Synthese organischer Verbindungen.

So wie die organischen Stoffe gegeben sind, sind sie entweder Bestandtheile des Thier- und Pflanzenleibes, oder sie sind aus letzteren durch Einwirkung chemischer Agentien darstellbar; allein es fragt sich, ob nicht auch die organischen Verbindungen im engeren Sinne, d. h. diejenigen, die primär durch den Lebensprocess erzeugt werden, auf künstlichem Wege erhalten werden können. Diese Frage ist im Allgemeinen unbedingt zu bejahen, denn die Erfahrung lehrt uns, dass wir zahlreiche derartige Verbindungen auch künstlich in unseren Laboratorien darstellen können. Es fragt sich ferner, ob es möglich ist, organische Verbindungen auf synthetischem Wege aus ihren Elementen, oder aus einfacher zusammengesetzten organischen Verbindungen zu erzeugen; ob es endlich möglich ist, durch Synthese aus anorganischen Materialien organische Stoffe aufzubauen. Diese Frage hat auch eine eminent physiologische Bedeutung, denn eine Betrachtung der Ernährung der Pflanze, ihres Verhältnisses zur Atmosphäre und zum Boden, und endlich zur Thierwelt lehrt uns, dass die Pflanzen das synthetische Laboratorium sind, in welchem aus den Bestandtheilen der Luft: aus Kohlensäure, Wasser und Ammoniak, unter Mitwirkung gewisser anorganischer Salze des Bodens, die zahlreichen organischen Verbindungen erzeugt werden, die wir in den Pflanzen als Bestandtheile ihres Leibes antreffen. Man hat es lange vielfach bezweifelt, ob es möglich sei, aus anorganischen Stoffen organische zu erzeugen und man hat überhaupt denjenigen Verhältnissen, unter welchen eine derartige synthetische Bildung erfolgen konnte, wenig Aufmerksamkeit zugewendet. Da bei den meisten bekannten Verwandlungen organischer Körper die Anzahl der Kohlenstoffatome entweder unverändert bleibt, oder dabei zwei oder mehrere Verbindungen von einem geringeren Kohlenstoffgehalt entstehen, so bezweifelte man die Möglichkeit einer Vermehrung der Kohlenstoffatome organischer Körper durch Zuführung solcher Atome in der Form von Kohlensäure oder anderen einfachen Kohlenstoffverbindungen. Neuere Forschungen haben aber gelehrt, dass wir von rein Anorganischem zu Organischem durch Synthese aufsteigen können, dass wir einfachere kohlenstoffärmere organische Verbindungen, unter Mitwirkung sogenannter anorganischer Kohlenstoffverbindungen in kohlenstoffreichere complexere zu verwandeln vermögen. Wir geben für das Gesagte einige Beispiele. Kohlenstoff und Wasserstoff vereinigen sich unter der Mitwirkung des elektrischen Flammenbogens zu Acetylen, C_2H_2: Synthese organischer Verbindungen.

$$C_2 + H_2 = \underset{\text{Acetylen}}{C_2H_2}$$

Acetylen und Sauerstoff geben Oxalsäure:

$$C_2H_2 + 4\,O = \underset{\text{Oxalsäure}}{C_2H_2O_4}$$

Kohlenoxydgas und Wasser geben Ameisensäure:

$$CO + H_2O = \underset{\text{Ameisensäure}}{CH_2O_2}$$

Methylnatrium und Kohlensäure geben essigsaures Natrium:

$$\underset{\text{Methylnatrium}}{CH_3Na} + CO_2 = \underset{\text{Essigsaures Natrium.}}{C_2H_3NaO_2}$$

Analyse organischer Verbindungen.

Eine genaue Beschreibung der Methoden, deren wir uns zur Analyse organischer Verbindungen bedienen, gehört nicht in den Bereich eines Elementar-Lehrbuches, wir geben daher in Nachstehendem nur die allgemeinsten Grundzüge derselben, und zwar zunächst nur zur Erläuterung der Principien, auf denen diese Methoden fussen.

Der unmittelbare Zweck jeder chemischen Analyse ist die Zerlegung zusammengesetzter Körper in ihre Bestandtheile. Stellt sich die chemische Analyse die Aufgabe, die organischen Verbindungen in ihre Elemente oder Grundstoffe zu zerlegen, so heisst sie Elementaranalyse. Dieselbe ist entweder qualitativ oder quantitativ, je nachdem bei der Ausmittelung der Bestandtheile einer organischen Verbindung nur auf die Natur derselben, oder auch auf ihre Gewichtsmenge Rücksicht genommen wird.

Elementaranalyse.

Die qualitative Analyse muss, falls es sich um noch unbekannte organische Verbindungen handelt, der quantitativen stets vorangehen, denn bevor man an die Gewichtsbestimmung der Elemente einer organischen Verbindung denken kann, muss man erst wissen, welche Elemente darin vorhanden sind.

Qualitative Elementaranalyse.

Prüfung auf Kohlenstoff.

Prüfung auf Kohlenstoff. Der Kohlenstoffgehalt der meisten organischen Verbindungen giebt sich dadurch zu erkennen, dass sie brennbar sind, und bei unvollständiger Verbrennung Kohle hinterlassen. Wenn es an Luft nicht mangelt, und die Verbrennung vollständig von Statten geht, verbrennt aller Kohlenstoff zu Kohlensäure. Viele organische Verbindungen sind aber in der Wärme ohne Zersetzung flüchtig; bei diesen lässt sich die Abscheidung von Kohle dadurch bewirken, dass man ihre Dämpfe durch glühende Röhren leitet; bei einigen wenigen findet aber, obgleich sie nicht flüchtig sind, eine Abscheidung von Kohle nicht statt (Oxalsäure z. B.).

Alle organischen Verbindungen aber geben beim Verbrennen mit Kupferoxyd, oder anderen leicht reducirbaren Metalloxyden Kohlensäure. Mischt man daher die fragliche Substanz mit Kupferoxyd und erhitzt sie in einem Glasrohre zum Glühen, so entwickelt sich Kohlensäure, welche,

in Kalk oder Barytwasser geleitet, durch den gebildeten Niederschlag leicht erkannt wird.

Prüfung auf Wasserstoff. Der Wasserstoff der organischen Substanzen giebt sich dadurch zu erkennen, dass die vollkommen trockne organische Substanz beim Glühen mit Kupferoxyd Wasser entwickelt, welches sich an den kälteren Theilen des Apparates in Tropfen ansammelt. **Prüfung auf Wasserstoff.**

Prüfung auf Stickstoff. Ein Stickstoffgehalt organischer Verbindungen kann auf mehrfache Weise nachgewiesen werden. **Prüfung auf Stickstoff.**

1) Körper, welche einigermaassen viel Stickstoff enthalten, verbreiten beim Verbrennen oder Erhitzen den bekannten Geruch verbrannter Haare oder Federn. Nimmt man das Erhitzen in einer trocknen Proberöhre vor, und hängt in selbe ein mit destillirtem Wasser angefeuchtetes Curcumapapier, so wird letzteres gebräunt.

Empfindlicher aber sind folgende Methoden:

2) Man mischt die wo möglich gepulverte Substanz mit Natronkalk: einem Gemenge von kaustischem Natron und kaustischem Kalk und erhitzt in einer trocknen Proberöhre. Ist die Substanz stickstoffhaltig, so wird der Stickstoff in Ammoniak umgesetzt (vergl. S. 53), welches entweicht; ein mit salpetersaurer Quecksilberoxydullösung befeuchtetes Streifchen Filtrirpapier, dann in die Röhre gehängt, wird in Folge der Reduction des Quecksilberoxyduls geschwärzt.

3) Man erhitzt die getrocknete Substanz mit einem Stückchen Natrium oder Kalium in einer vollkommen trocknen Proberöhre, behandelt den Rückstand nach völligem Verbrennen des Metalls mit wenig Wasser, filtrirt, versetzt die filtrirte Lösung mit Eisenoxydul-Oxydlösung, lässt ein wenig digeriren, und fügt dann Salzsäure im Ueberschuss hinzu. Eine entsprechende blaue Färbung, oder ein blauer Niederschlag giebt den Stickstoffgehalt zu erkennen. Dieses Verfahren gründet sich darauf, dass, wenn man Kalium oder Natrium mit einer stickstoffhaltigen, organischen Substanz glüht, Cyankalium entsteht.

Prüfung auf Schwefel. Der Schwefel in organischen Verbindungen wird am sichersten dadurch nachgewiesen, dass man die fragliche Substanz mit reinem kohlensauren Natrium und Salpeter innig gemischt glüht, die Schmelze in Wasser aufnimmt und die Lösung, nach vorgängigem Ansäuern mit Salzsäure, mit Chlorbaryum auf Schwefelsäure prüft. **Prüfung auf Schwefel.**

Manche schwefelhaltige Substanzen entwickeln übrigens schon für sich geglüht, Schwefelwasserstoff, der sich durch Bleipapier nachweisen lässt; sicherer erfolgt dies beim Kochen derselben mit starker Kalilauge und Uebersättigen mit einer Säure. Schmilzt man sie mit etwas Kalihydrat auf einem Silberbleche, so wird Letzteres in Folge der Bildung von Schwefelsilber geschwärzt.

Ist der Schwefelgehalt nicht zu gering, so führt auch nachstehende

Methode zum Ziele. Man macht eine Mischung von Soda, Stärkemehl und der auf ihren Schwefelgehalt zu prüfenden organischen Substanz, glüht sie auf Platindraht in der Reductionsflamme, bringt dann die Probe mit einem Tropfen Wasser in ein Uhrglas, und setzt einen kleinen Krystall von Nitroprussidnatrium hinzu. War Schwefel vorhanden, so wird die Flüssigkeit prachtvoll purpurfarben.

Prüfung auf Phosphor.

Prüfung auf Phosphor. Man verfährt wie bei der Prüfung auf Schwefel, indem man die Substanz mit einer Mischung von kohlensaurem Alkali und Salpeter glüht, wobei der Phosphor zu Phosphorsäure oxydirt wird. In der wässerigen Lösung der Schmelze lässt sich dann die Phosphorsäure durch die geeigneten Reagentien nachweisen.

Prüfung auf Sauerstoff.

Prüfung auf Sauerstoff. In einzelnen Fällen erkennt man den Sauerstoffgehalt organischer flüssiger Verbindungen daran, dass sie mit Kalium oder Natrium zusammengebracht, dieses oxydiren, wobei der Wasserstoff in Bläschen entweicht; in den meisten Fällen aber kann man den Sauerstoffgehalt organischer Stoffe nur aus der quantitativen Bestimmung der übrigen Elemente erschliessen.

Prüfung auf Chlor, Brom und Jod.

Prüfung auf Chlor, Brom und Jod. In chlorhaltigen Substitutionsproducten organischer Verbindungen lässt sich das Chlor durch die gewöhnlichen Reagentien an und für sich nicht nachweisen. Ebenso verhalten sich die correspondirenden brom- und jodhaltigen organischen Verbindungen. Wenn aber die organische Substanz zerstört, und das Chlor an ein Metall gebunden wird, mit dem es eine schwerflüchtige Verbindung bildet, so kann man die gewöhnlichen Reagentien mit Erfolg anwenden. Um daher organische chlor-, brom- und jodhaltige Verbindungen auf einen Gehalt an diesen Elementen zu prüfen, glüht man sie, mit Kalk oder Natronkalk innig gemischt, löst die geglühte Masse in verdünnter chlorfreier Salpetersäure auf, und setzt salpetersaures Silberoxyd zu. Der Niederschlag, der Chlor-, Brom- und Jodsilber sein kann, ist nach den Regeln der analytischen Chemie weiter zu untersuchen. Auch durch Behandlung mit Natriumamalgam kann vielen chlor-, brom- und jodhaltigen organischen Verbindungen Chlor, Brom und Jod völlig entzogen, und in Chlor-, Brom- und Jodnatrium übergeführt werden.

Die Prüfung auf andere nicht flüchtige anorganische Substanzen, auf Metalloxyde etc., geschieht meist nach Zerstörung der organischen Substanz durch Hitze, ebenfalls nach den hier nicht näher zu erörternden Regeln der analytischen Chemie.

Quantitative Elementaranalyse.

Die quantitative Elementaranalyse bestimmt die Gewichtsmengen, in welchen die Elemente in einer organischen Verbindung enthalten sind. Da wir einen Körper erst dann näher zu studiren im Stande sind, wenn wir seine Zusammensetzung kennen, so ist die Elementaranalyse eine der wichtigsten Operationen, und es hat nichts so sehr zu den raschen Fortschritten der organischen Chemie, welche die letzten Decennien kennzeichnen, beigetragen, wie die Ausbildung einer einfachen und leicht ausführbaren Methode der Elementaranalyse, die wir zunächst Liebig verdanken.

Mit dem Namen organischer Elementaranalyse bezeichnet man im engeren Sinne die Gewichtsbestimmung des Kohlenstoffs, des Wasserstoffs und des Stickstoffs.

Von diesen Bestimmungen wird jene des Kohlenstoffs und Wasserstoffs in einer Operation ausgeführt, während jene des Stickstoffs für sich vorgenommen wird.

Bestimmung des Kohlen- u. Wasserstoffs.

1. Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs. Man ermittelt das Gewicht des in einer organischen Verbindung enthaltenen Kohlenstoffs und Wasserstoffs, indem man dieselbe verbrennt, wobei sämmtlicher Kohlenstoff in Kohlensäure, und sämmtlicher Wasserstoff in Wasser verwandelt wird. Nimmt man diese Verbrennung in einer Weise vor, die einerseits ihre Vollständigkeit gewährleistet und andererseits gestattet, die gebildete Kohlensäure und das gebildete Wasser ohne allen Verlust aufzusammeln und mit Genauigkeit zu wägen, so hat man damit alle Bedingungen zur Berechnung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs, vorausgesetzt, dass man eine genau gewogene Menge der vollkommen trockenen organischen Substanz verbrannt hat. Da die Moleculargewichte der Kohlensäure und des Wassers genau bekannt sind, so findet man durch einen einfachen Ansatz die diesen Verbindungen entsprechenden Mengen von Kohlenstoff und Wasserstoff, die in den gefundenen Gewichtsmengen Kohlensäure und Wasser enthalten sind.

Um den obigen Bedingungen zu genügen, wird die vorher genau gewogene und vollkommen getrocknete organische Substanz mit Kupferoxyd, oder mit Kupferoxyd und zugeleitetem Sauerstoff, oder endlich mit chromsaurem Bleioxyd innig gemischt, zum Glühen erhitzt, wobei diese Oxyde ihren Sauerstoff an die organische Substanz abgeben und den Kohlenstoff des letzteren in Kohlensäure, den Wasserstoff in Wasser verwandeln; man nimmt ferner die Verbrennung in einem Raume, in schwer schmelzbaren Glasröhren (Verbrennungsröhren), Fig. 1, vor, der mit Apparaten in luftdichter Verbindung steht, die zur Absorption der gebildeten Kohlensäure und des gebildeten Wassers dienen, und deren

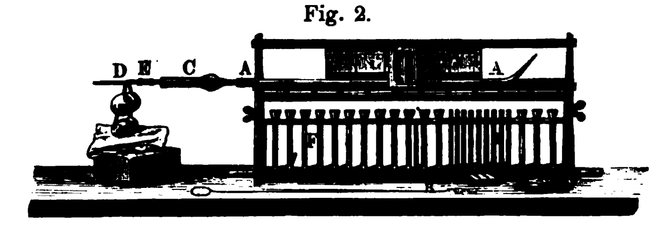
Fig. 1.



Gewichtszunahme **nach** der Verbrennung die Gewichtsmenge dieser beiden Verbrennungsproducte ergiebt.

Einen sehr allgemein verbreiteten Verbrennungsofen, in welchem die Röhren durch Leuchtgas zum Glühen erhitzt werden, versinnlicht Fig. 2. Die Verbrennungsröhre *A* liegt im Verbrennungsofen auf einer

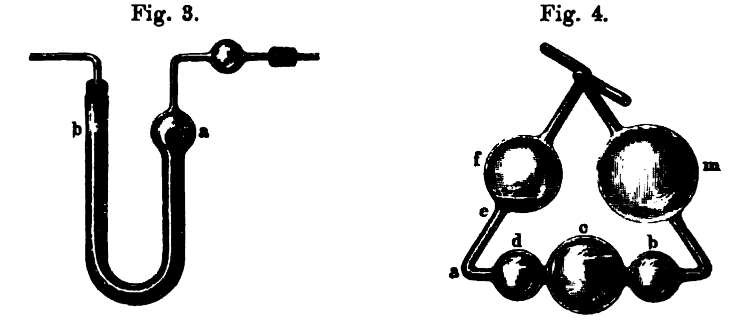
Fig. 2.



Rinne von Kupferblech, und wird durch die Gasbrenner *F* von vorn nach rückwärts schreitend zur Rothgluth gebracht.

An das vordere offene Ende der Verbrennungsröhre sind die zur Absorption des gebildeten Wassers und der gebildeten Kohlensäure dienenden Apparate luftdicht angefügt. Zur Absorption des Wassers dient das Chlorcalciumrohr, dessen zweckmässigste Form Fig. 3 wiedergiebt, und welches mit Stücken von scharf getrocknetem porösen Chlorcalcium gefüllt ist. An das Chlorcalciumrohr schliesst sich, natürlich

Fig. 3. Fig. 4.



ebenfalls luftdicht der zur Absorption der Kohlensäure dienende Apparat an. Die verbreitetste Form desselben ist die des Liebig'schen Kugelapparates, Fig. 4. Er ist, wie die Zeichnung andeutet, mit starker Kalilauge theilweise gefüllt, und garantirt durch seine Gestalt eine vollständige Absorption der Kohlensäure. Die Verbindung dieser Apparate mit dem Verbrennungsrohre versinnlicht Fig. 2 (*C* Chlorcalciumrohr, *E* Kautschukverbindung, *D* Kugelapparat).

Schreitet man zur Verbrennung einer organischen Substanz, so füllt man in das Verbrennungsrohr zuerst eine 3 bis 4 Zoll lange Schicht von Kupferoxyd, sodann wenn die Substanz fest und pulverisirbar ist, ein inniges Gemenge von Kupferoxyd und etwa 0,28 bis 0,4 Grm. der vorher genau getrockneten und gewogenen organischen Substanz, dann wieder

Kupferoxyd. Man fügt sodann die vorher ebenfalls genau gewogenen Absorptionsapparate an, und erhitzt die Röhre allmählich von vorn nach hinten, wobei die Hitze der Gasflammen durch die die Röhre umgebenden Thonplatten (vgl. Fig. 2) zusammengehalten wird. Ist die Verbrennung beendigt, so bricht man die hintere Spitze der Verbrennungsröhre ab, und saugt einige Minuten lang kohlensäurefreie Luft durch den Apparat, um die noch im Verbrennungsrohre zurückgebliebene Kohlensäure dem Absorptionsapparate zuzuführen, und durch atmosphärische Luft zu verdrängen. Man nimmt dann den Apparat auseinander, und wägt die Chlorcalciumröhre und den Kugelapparat.

Wenn, wie das bei schwer verbrennlichen, kohlenstoffreichen Substanzen angemessen ist, die Verbrennung mit chromsaurem Blei vorgenommen wird, so ist der Gang der Verbrennung der gleiche. Verbrennt man aber mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas, so verbindet man, wenn die Verbrennung wie gewöhnlich beendigt ist, das hintere Ende der Verbrennungsröhre durch einen Kautschukschlauch mit einem Sauerstoffgasometer, und leitet unter fortwährendem schwachen Glühen der Verbrennungsröhre so lange vollkommen getrocknetes, kohlensäurefreies Sauerstoffgas in langsamem Strome durch den Verbrennungsapparat, bis alles reducirte Kupfer und alle unoxydirte Kohle wieder völlig oxydirt sind, was man daran erkennt, dass die aus dem Kugelapparat entweichenden Gasblasen einen glimmenden Spahn entflammen. Schliesslich verdrängt man das Sauerstoffgas im Apparate durch atmosphärische Luft.

Wenn Flüssigkeiten analysirt werden sollen, so erleidet das Verfahren einige Abweichungen. Man bringt dieselben in vorher gewogene kleine Glaskügelchen, Fig. 5, schmilzt die Spitze hierauf zu und wägt, wodurch man die Menge der darin enthaltenen Flüssigkeit erfährt. Diese Kügelchen wirft man dann, nachdem man ihre Spitzen abgebrochen hat, in die Verbrennungsröhren zum Kupferoxyd oder chromsauren Blei, womit die Röhre bis etwa zum vierten Theile gefüllt ist, und füllt dann reines Kupferoxyd oder chromsaures Blei nach. Bei der Verbrennung



Fig. 5.

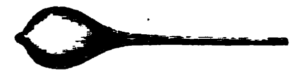


Fig. 6.



selbst ist dahin zu achten, dass die Flüssigkeit in dem Kölbchen durch vorsichtiges Erwärmen sehr allmählich austritt, damit die Dämpfe vom Kupferoxyd vollständig verbrannt werden können. Nichtflüchtige Flüssigkeiten und festweiche Körper, die sich nicht pulvern lassen, verbrennt man in Platin- oder Porzellanschiffchen von beistehender Gestalt, Fig. 6.

Stickstoffhaltige Substanzen geben beim Verbrennen gern Stickoxydgas, welches mit Luft gemengt als salpetrige Säure von der Kalilauge des Kugelapparates aufgenommen wird, und daher das Gewicht der Kohlensäure zu hoch finden lässt. Um dies zu vermeiden, bringt man bei der

Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen in den vorderen Theil der Verbrennungsröhre eine Lage von Kupferdrehspänen, die man durch Glühen im Wasserstoffstrome vorher mit einer reinen metallischen Oberfläche versehen hat. Das glühende metallische Kupfer zersetzt das Stickoxydgas und macht den Stickstoff frei.

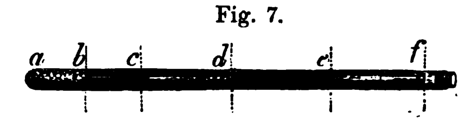
Bestimmung des Stickstoffs,

2. **Bestimmung des Stickstoffs.** Der Stickstoff wird zunächst nach zwei Methoden bestimmt. Entweder man sammelt den Stickstoff als Gas auf und misst sein Volumen, woraus sich nach Ausführung der nöthigen Correcturen der Temperatur und des Barometerstandes sein Gewicht berechnen lässt; oder man verwandelt ihn in Ammoniak, und bestimmt dieses entweder als Platinsalmiak, oder durch Titriren. Diese Methoden werden nach verschiedenen Modificationen ausgeführt. Wir geben nur die gewöhnlichsten in den allgemeinsten Grundzügen.

a. dem Volumen nach.

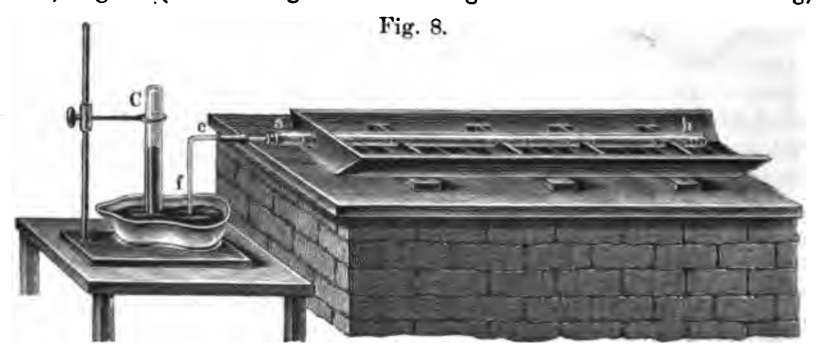
Wenn eine stickstoffhaltige organische Substanz mit Kupferoxyd und vorgelegtem metallischem Kupfer verbrannt wird, so wird sämmtlicher Stickstoff als Gas frei, während der Kohlenstoff zu Kohlensäure, und der Wasserstoff zu Wasser verbrannt werden. Da aber die Verbrennungsröhre und die Apparate vor der Verbrennung atmosphärische Luft enthalten, so mischt sich diese bei der gewöhnlichen Art der Verbrennung dem Stickgase bei, und es muss die Verbrennung unter Bedingungen vorgenommen werden, welche die Gegenwart der atmosphärischen Luft ausschliessen. In zweckmässiger Weise geschieht dies dadurch, dass man eine lange, hinten rund abgeschmolzene Verbrennungsröhre, Fig. 7, von *a* bis *b* mit doppelt-kohlensaurem Natrium, dann von *b* bis *c* mit reinem Kupferoxyd, von *c* bis *d* mit dem Gemische von Kupferoxyd und der gewogenen organischen Substanz, von *d* bis *e* wieder mit reinem Kupferoxyd, und hierauf bis *f* mit reinen Kupferdrehspänen füllt.

Fig. 7.



Die so vorgerichtete Röhre legt man hierauf in einen Verbrennungsofen, Fig. 8 (ein derartiger Verbrennungsofen dient zur Verbrennung,

Fig. 8.



wenn dieselbe nicht mit Leuchtgas, sondern durch glühende Holzkohlen vorgenommen wird), befestigt daran mittelst eines gut schliessenden Korkes *a* eine unter einem rechten Winkel gebogene Gasleitungsröhre *cf* und taucht diese in eine kleine Quecksilberwanne unter. Man erwärmt nun zuerst das doppeltkohlensaure Natrium bei *b* durch einige glühende Kohlen, und verdrängt durch die entweichende Kohlensäure und den Wasserdampf die in der Röhre enthaltene atmosphärische Luft, welche in Blasen durch das Quecksilber entweicht. Wenn eine Probe dieser entweichenden Luft für sich aufgesammelt, von Kalilauge vollständig absorbirt wird, so kann man sicher sein, dass alle atmosphärische Luft ausgetrieben ist. Man bringt nun über die Mündung der Gasleitungsröhre eine zum Theil mit Quecksilber, zum Theil mit Kalilauge gefüllte, genau in Cubikcentimeter getheilte Glasglocke *C*, und schreitet nun in gewöhnlicher Weise zur Verbrennung. Der gebildete Wasserdampf und die gebildete Kohlensäure werden von der Kalilauge aufgenommen, das Stickgas dagegen sammelt sich in Blasen aufsteigend in der Glocke an. Hat man die ganze Mischung zum Glühen gebracht und ist alle organische Substanz verbrannt, so ist nun die Verbrennungsröhre noch mit Kohlensäure und Stickgas gefüllt, die noch in die Glocke getrieben werden müssen. Dies bewerkstelligt man dadurch, dass man nun den noch unzersetzten Theil des doppelt-kohlensauren Natriums mit glühenden Kohlen umgiebt, so dass durch die sich entwickelnde Kohlensäure das noch in der Röhre befindliche Stickgas in die Glocke übergeführt wird.

Die während der Verbrennung entwickelte Kohlensäure, so wie auch die aus dem kohlensauren Natrium stammende, wurde von der Kalilauge absorbirt, und das sich im oberen Theile der Glocke ansammelnde Gas besteht demnach nur aus Stickstoff. Um das Gas zu messen, d. h. sein Volumen zu bestimmen, bringt man die Glocke, durch Quecksilber abgesperrt, in einen grossen Cylinder mit destillirtem Wasser, wobei das Quecksilber untersinkt, und die Kalilauge sich mit dem Wasser mischt. Man erneuert das Wasser, lässt die Glocke einige Stunden lang stehen, bis Gas und Wasser die Temperatur des Zimmers angenommen haben und misst dann das Gas, nachdem man die Temperatur des Wassers und den Barometerstand notirt hat. Man reducirt hierauf das gemessene Gas auf Normaltemperatur und Normalbarometerstand (auf 0^0 und 760^{mm} Luftdruck), wobei man die Tension des Wasserdampfes in Rechnung bringt, und erfährt nun durch eine einfache Berechnung das Gewicht des Stickstoffs. Ist

V = das Volumen des Stickstoffs in Cubikcentimetern,
b = der Barometerstand in Millimetern,
t = die Temperatur des Wassers nach Graden C.,
w = die Tension des Wasserdampfes bei der Temperatur t in Millimetern,

so ist das Gewicht des erhaltenen Stickstoffs in Grammen:

$$= \frac{V \, . \, (b - w)}{760 \, . \, (1 + 0,0367\, t)} \, . \, 0,0012562.$$

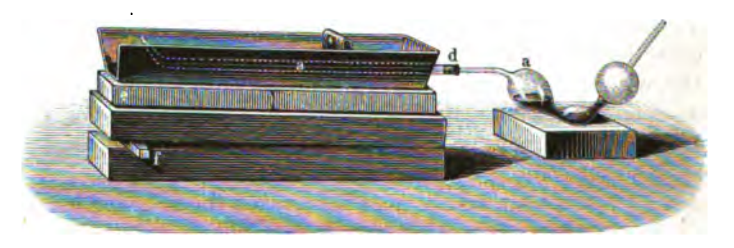
Vergl. übrigens Bd. I, 4te Aufl., Seite 144.

b. in der Form von Ammoniak.

Die zweite Methode, bei welcher der Stickstoff in Ammoniak verwandelt und als solches bestimmt wird, gründet sich auf das Seite 53 erörterte Verhalten stickstoffhaltiger organischer Stoffe beim Glühen mit den Hydraten der kaustischen Alkalien, wobei sämmtlicher Stickstoff derselben in Ammoniak verwandelt wird.

Man verbrennt die vorher vollkommen getrocknete und genau gewogene organische Substanz mit einem Gemenge von kaustischem Natron und kaustischem Kalk: sogenanntem Natronkalk, in einer Verbrennungsröhre, die kürzer wie jene bei Kohlenstoffbestimmungen, sonst aber gerade so gestaltet ist, nachdem die Füllung derselben in ganz ähnlicher Weise wie bei Kohlenstoffbestimmungen ausgeführt wurde. Mit der Verbrennungsröhre verbindet man mittelst eines durchbohrten Korkes luftdicht den zur Absorption des Ammoniaks bestimmten, und mit verdünnter Salzsäure halb gefüllten eigens gestalteten Kugelapparat *a*, Fig. 9, und glüht nun die Röhre in analoger Weise, wie bei Kohlenstoffbestimmungen. Den zusammengestellten Apparat versinnlicht Fig. 9.

Fig. 9.



Das Ammoniak wird von der Salzsäure vollständig absorbirt, während Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe entweichen, und Kohlensäure von dem Natronkalk zurückgehalten wird. Nach beendigter Verbrennung bricht man die hintere Spitze ab, saugt Luft durch den Apparat, und bringt hierauf den Inhalt des Kugelapparates in eine Porzellanschale, spült den Apparat mit einem Gemisch von Alkohol und Aether vollständig aus, und bestimmt das Ammoniak durch Ueberführung desselben in Ammoniumplatinchlorid, indem man die mit Platinchlorid im Ueberschuss versetzte Lösung im Wasserbade abdampft, und den Rückstand mit einem Gemisch von Alkohol und Aether extrahirt, welches den Platinsalmiak ungelöst lässt, der nun auf einem gewogenen Filter gesammelt, und nach dem Trocknen bei 100° C. dem Gewichte nach bestimmt wird. Oder man glüht den Platinsalmiak und wägt das rückständige Platin.

Auch kann man das von titrirter Oxalsäure, statt von Salzsäure absorbirte Ammoniak, auf mehrfache Weise titriren.

3. **Bestimmung des Chlor-, Brom-, Jod- und Schwefelgehalts organischer Verbindungen.** Man verfährt dabei genau in derselben Weise, wie bei der qualitativen Prüfung auf diese Stoffe, nur mit dem Unterschiede, dass man eine abgewogene Menge der Substanz anwendet, und das erhaltene Chlor-, Brom- und Jodsilber, oder den schwefelsauren Baryt ebenfalls wägt. Bestimmung des Chlors, Broms, Jods und Schwefels.

4. **Bestimmung des Sauerstoffs.** Derselbe wird immer nur aus dem Verluste bestimmt, da eine genaue Methode zur Bestimmung derselben bisher noch fehlt. Bestimmung des Sauerstoffs.

Ableitung der Formeln und der Moleculargewichte aus den Analysen.

Die durch die Analyse gelieferten Zahlen berechnet man zunächst auf 100 Theile. Allein durch die procentische Zusammensetzung erhalten wir keinen Ausdruck, der uns die Anwendung unserer Symbole ermöglicht, denn diese bedeuten uns ja diejenigen Gewichtsmengen der Elemente, welche wir als ihre Atomgewichte bezeichnen. Um aus der procentischen Zusammensetzung das Verhältniss der in der analysirten Substanz enthaltenen Gewichtsmengen des Kohlenstoffs, Wasserstoffs, Sauerstoffs u. s. w. zu den Atomgewichten dieser Elemente abzuleiten, genügt es allerdings, die durch die procentische Zusammensetzung gegebenen Gewichtsmengen durch die Atomgewichte der bezüglichen Elemente zu dividiren. Die Quotienten werden dieses Verhältniss zum Ausdruck bringen. So ist die procentische Zusammensetzung der Essigsäure nachstehende: Berechnung der Analyse.

Kohlenstoff	40,00	Gewthle.
Wasserstoff	6,67	„
Sauerstoff	53,33	„
	100,00	Gewthle.

$$\text{Nun ist } \frac{40,00}{12} = 3,3$$

$$„ \quad \frac{6,67}{1} = 6,6$$

$$„ \quad \frac{53,33}{16} = 3,3$$

Die Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoff-Atome in der Essigsäure stehen daher in dem Verhältniss von 3,3 : 6,6 : 3,3, oder was dasselbe ist, von 1 : 2 : 1, der einfachste Formel-Ausdruck für die Zusammensetzung der Essigsäure ist daher: CH_2O, wobei man aber nicht weiss, ob dieser Ausdruck dem Molekulargewichte der Essigsäure entspricht, Bestimmung der Molekulargewichte.

oder ob letzteres ein Vielfaches dieses Ausdruckes ist. Man muss daher erst das Molekulargewicht der Essigsäure feststellen.

Die Essigsäure ist eine einbasische Säure; in ihren Salzen ist daher ein Atom Wasserstoff durch ein Atom eines einwerthigen Metalls ersetzt. Stellen wir nun das Silbersalz der Essigsäure dar und analysiren wir es, so finden wir, dass in 100 Thln. desselben enthalten sind:

Silber	64,68 Gewthle.
Rest der Essigsäure	35,32 „
	100,00 Gewthle.

Der mit einem Atom Silber (108 Gewthle.) im essigsauren Silber verbundene Rest der Essigsäure wägt daher 59 Gewthle., denn

$$64,68 : 35,32 = 108 : 59$$

Silber Atomgew. des Silbers

Im essigsauren Silber sind aber an die Stelle von 1 Atom = 1 Gewichtstheil Wasserstoff der Essigsäure 1 Atom = 108 Gewthle. Silber getreten. Das Molekulargewicht der freien Essigsäure ist demnach: 59 + 1 = 60.

Würde die Formel CH_2O das Molekulargewicht der Essigsäure ausdrücken, so wäre es 30, denn: 12 + 2 + 16 = 30; das Molekulargewicht wurde aber durch den Versuch = 60, d. h. doppelt so gross gefunden und es ist daher die Molekulargewichtsformel der Essigsäure:

$$C_2H_4O_2.$$

In ähnlicher Weise ermittelt man das Molekulargewicht und die Formel der organischen Basen, indem man ein neutrales Salz derselben darstellt, und dazu eine Säure von genau bekanntem Molekulargewichte wählt.

In anderen Fällen wählt man zur Molekulargewichtsbestimmung der organischen Basen ihre Platindoppelsalze, die dem Ammoniumplatinchlorid analog zusammengesetzt sind, und wobei das hohe Atomgewicht des Platins die Schärfe der Bestimmung erhöht.

Bei indifferenten organischen Verbindungen sucht man das Molekulargewicht derselben in vielen Fällen dadurch zu ermitteln, dass man sie in Verbindungen von bekanntem Molekulargewicht zerlegt; oder man verwandelt sie in andere Stoffe von bekannter Formel, zu denen sie in einer nachweisbaren Beziehung stehen.

Bestimmung der Dampfdichte.

Bei flüchtigen organischen Verbindungen endlich kann die Bestimmung der Dampfdichte derselben, so wie sie eine Controle für die Richtigkeit der Analyse abgiebt, auch dazu dienen, das Molekulargewicht derselben festzustellen, wenn man dabei von der Voraussetzung ausgeht, dass das Molekularvolumen aller flüchtigen organischen Verbindungen = 2 ist, d. h. dass der Raum, welchen den Molekulargewichten entsprechende Gewichtsmengen der Dämpfe flüchtiger organischer Verbindungen einnehmen, doppelt so gross ist, wie der von 1 Gewthl.

oder einem Atom Wasserstoff erfüllte, oder eben so gross, wie der von 1 Mol. (2 At.) Wasserstoff erfüllte.

Ueber die Methoden, die man bei der Bestimmung des specifischen Gewichtes des Dampfes organischer Verbindungen anwendet, müssen die Lehrbücher der Physik und die unten verzeichneten Werke nachgesehen werden. Wir wollen hier nur den Werth und die Anwendung derselben an einem Beispiele zeigen, wobei wir uns auf das im I. Bande dieses Werkes über die Raumverhältnisse chemischer Verbindungen Gesagte beziehen.

Wir schreiben bekanntlich die Formel des Alkohols

$$C_2H_6O.$$

Seine Dampfdichte, oder sein Volumgewicht (auf H = 1 bezogen) wurde durch den Versuch bestimmt und 23,17 gefunden.

Berechnen wir aus obiger Formel die Dampfdichte des Alkohols, so haben wir:

C_2	= 2 Vol.	=	24	Gewthle.
H_6	= 6 „	=	6	„
O	= 1 „	=	16	„
1 Vol. Alkohol		=	46	Gewthle.

1 Mol. = 2 Volumina, daher $\frac{46}{2} = 23$ = Volumgewicht des Alkohols, womit das gefundene: 23,17, nahe genug übereinstimmt.

Diejenigen Leser, welche sich über die hier nur kurz angedeuteten Methoden der Elementaranalyse, über Berechnung der Analyse, Ableitung der Formeln, Dampfdichtebestimmung u. s. w. des Näheren belehren wollen, verweisen wir auf nachstehende Werke:

Anleitung zur Analyse organischer Körper von J. Liebig. Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse von R. Fresenius. Neues Handwörterbuch der Chemie von v. Fehling, Bd. I. Handbuch der analytischen Chemie von H. Rose.

Specieller Theil.

Erster Abschnitt.

Einwerthige Alkohole und ihre Derivate.

Allgemeines über Alkohole.

Unter der Bezeichnung „Alkohol" verstand man früher eine bestimmte organische Verbindung: jene, von der wir mit Wasser vermischt, unter dem Namen „Weingeist" im gewöhnlichen Leben so ausgedehnten Gebrauch machen. Heute aber ist der Name Alkohol ein Gattungsbegriff geworden, wie es die Bezeichnung Säure ist; wir fassen nämlich unter dieser Bezeichnung eine grosse Anzahl organischer Verbindungen von einer gewissen Gemeinsamkeit der chemischen Constitution und des chemischen Verhaltens zusammen.

Die Alkohole sind ternär zusammengesetzte, aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehende Körper, zum Theil bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und flüchtig, zum geringeren Theil fest und nichtflüchtig, von vollkommen neutraler Reaction. Einige davon wirken berauschend und sind leicht entzündlich, alle brennbar.

Ein- und mehrwerthige Alkohole.

Alle Alkohole enthalten sogenannten extraradicalen oder typischen Wasserstoff, und zwar ein oder mehrere Atome solchen Wasserstoffs, der, ähnlich dem extraradicalen Wasserstoffe der Säuren, durch gewisse Elemente und als Radicale fungirende Molekülreste substituirt werden kann. Alkohole, welche ein Atom solchen Wasserstoffs enthalten, werden als einsäurige, einwerthige oder einatomige bezeichnet. Alkohole, welche mehrere Atome extraradicalen Wasserstoffs enthalten, werden als mehrsäurige, mehrwerthige, mehratomige Alkohole bezeichnet.

Indem wir uns die nähere Entwickelung des Begriffs der mehrwerthigen Alkohole auf später versparen, fassen wir zunächst die einwerthigen Alkohole und ihre Derivate von allgemeinen Gesichtspunkten aus ins Auge.

Ueber die chemische Constitution der einwerthigen Alkohole giebt es keine Verschiedenheit der Ansichten. Es sind organische Verbindungen, welche den Oxydhydraten oder Hydroxyden der Metalle in jeder Hinsicht vergleichbar sind. Es sind die Oxydhydrate oder Hydroxyde einwerthig fungirender ungesättigter Kohlenwasserstoffe, welche als Alkoholradicale bezeichnet werden. Sie enthalten die Gruppe OH (Hydroxyl, Wasserrest) einmal. So wie wir daher die Formel des Kaliumhydroxydes KOH, oder typisch: $\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O$ schreiben und es als ein Molekül Wasser betrachten können, in welchem 1 At. H durch 1 At. K ersetzt ist, so schreiben wir den Aethylalkohol C_2H_5OH, oder typisch: $\left.\begin{matrix}C_2H_5'\\H\end{matrix}\right\}O$, und betrachten ihn als ein Wassermolekül, in welchem 1 At. H durch das einwerthige Radical C_2H_5' (Aethyl) ersetzt ist.

Chemische Constitution der einwerthigen Alkohole.

Man hat weiterhin zwischen eigentlichen Alkoholen und zwischen Pseudoalkoholen zu unterscheiden. Die prägnantesten Merkmale sind von den ersteren als den länger bekannten und am Genauesten studirten abgeleitet, und auf diese beziehen sich auch zunächst die nun folgenden Betrachtungen.

Eigentliche und Pseudoalkohole.

Der extraradicale, oder der dem Wasserreste angehörige Wasserstoff der einwerthigen Alkohole ist mehr oder minder leicht ersetzbar, 1) durch andere einwerthige Alkoholradicale oder dasselbe Alkoholradical, welches er bereits enthält, 2) durch einwerthige Radicale anorganischer und organischer Säuren, 3) endlich durch gewisse stark elektropositive Metalle wie Kalium und Natrium. Es können ferner die in Alkoholen enthaltenen einwerthig fungirenden Atomgruppen (die Alkoholradicale) den extraradicalen Wasserstoff ein- und mehrbasischer anorganischer und organischer Säuren ersetzen; sie können Wasserstoff substituirend in die Moleküle des Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffs, des Schwefelwasserstoffs, des Ammoniak-, Phosphor- und Arsenwasserstoffs, des Antimonwasserstoffs eingeführt werden, sie können endlich sich mit gewissen Metallen und metallähnlichen Elementen zu Verbindungen von höchst eigenthümlichem Charakter vereinigen. Jedem Alkohol entspricht daher eine ansehnliche Reihe von Derivaten, in welchen allen noch das den betreffenden Alkohol vorzugsweise charakterisirende Alkoholradical unversehrt enthalten ist (Aether, gemischte Aether, zusammengesetzte Aether, Aethersäuren, Haloidäther, Sulfide, Sulfhydrate [Mercaptane], Aminbasen, Phosphine, Arsine, Stibine, Organometalle).

Wesentliche Merkmale der eigentlichen einwerthigen Alkohole.

Alle eigentlichen Alkohole gehen durch Einwirkung oxydirender Agentien unter Austritt von zwei Atomen intraradicalen, dem Alkoholradicale zugehörigen Wasserstoffs in sogenannte Aldehyde (von *Alkohol dehydrogenatus*) über: neutrale meist flüchtige unbeständige Verbindungen, welche bei fortgesetzter Einwirkung des Oxydationsmittels, oft schon bei blosser Berührung mit dem atmosphärischen Sauerstoff unter Eintritt von einem Atom Sauerstoff sich in eigenthümliche

einbasische **Säuren** verwandeln. Jedem wahren, eigentlichen einwerthigen Alkohol entspricht daher, ausser den eben erwähnten das unversehrte Alkoholradical enthaltenden Derivaten, ein **Aldehyd** und eine eigenthümliche **Säure**.

Die moderne Chemie leitet die einwerthigen Alkohole von den Molekülen **gesättigter Kohlenwasserstoffe** ab und zwar durch Vertretung eines Wasserstoffatomes der letzteren durch die **Hydroxylgruppe** OH. So z. B. würde der Aethylalkohol von dem Kohlenwasserstoffe C_2H_6 abzuleiten und seine Formel C_2H_5OH, oder aufgelöst $\begin{cases} CH_3 \\ | \\ CH_2OH \end{cases}$ zu schreiben sein; auch hier verhält sich aber natürlich der Molekülrest C_2H_5 als einwerthiges Radical, und es kommt diese Auffassung daher auf dasselbe hinaus, wie die oben entwickelte.

I. Einwerthige Alkohole der Formel $C_nH_{2n+2}O$ und ihre Derivate.

Werden von den Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe abgeleitet.

Die hierher gehörigen Alkohole und ihre Derivate werden von dem **Sumpfgase**, CH_4, und seinen Homologen, welche in grosser Anzahl dargestellt sind, abgeleitet. Die allgemeine Formel dieser Kohlenwasserstoffe ist C_nH_{2n+2}. Ein grosser Theil derselben ist im amerikanischen Petroleum nachgewiesen; ihre Constitution aber nur zum Theil genauer untersucht. Es sind gesättigte Kohlenwasserstoffe, und für die normal constituirten nimmt man einfache Bindung der Kohlenstoffatome an (vergl. S. 31).

Wir geben in Nachstehendem eine Uebersicht der bekannten hierher gehörenden Kohlenwasserstoffe, der daraus abgeleiteten einwerthigen Alkoholradicale und der entsprechenden Alkohole.

Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}		Radicale C_2H_{2n+1}		Alkohole $C_2H_{2n+1}OH$	
Grubengas, Methan	$C\ H_4$	Methyl	$C\ H_3$	Methylalkohol	$C\ H_3\ OH$
Aethan	$C_2\ H_6$	Aethyl	$C_2\ H_5$	Aethylalkohol	$C_2\ H_5\ OH$
Propan	$C_3\ H_8$	Propyl	$C_3\ H_7$	Propylalkohol	$C_3\ H_7\ OH$
Quartan	$C_4\ H_{10}$	Butyl	$C_4\ H_9$	Butylalkohol	$C_4\ H_9\ OH$
Quintan	$C_5\ H_{12}$	Amyl	$C_5\ H_{11}$	Amylalkohol	$C_5\ H_{11}OH$
Sextan	$C_6\ H_{14}$	Hexyl	$C_6\ H_{13}$	Hexylalkohol	$C_6\ H_{13}OH$
Heptan	$C_7\ H_{16}$	Heptyl	$C_7\ H_{15}$	Heptylalkohol	$C_7\ H_{15}OH$
Octan	$C_8\ H_{18}$	Octyl	$C_8\ H_{17}$	Octylalkohol	$C_8\ H_{17}OH$
Nonan	$C_9\ H_{20}$	Nonyl	$C_9\ H_{19}$	Nonylalkohol	$C_9\ H_{19}OH$
Dekan	$C_{10}H_{22}$	Dekyl	$C_{10}H_{21}$	Dekatylalkohol	$C_{10}H_{21}OH$
Undekan	$C_{11}H_{24}$	Undekyl	$C_{11}H_{23}$	—	—
Dodekan	$C_{12}H_{26}$	Lauryl	$C_{12}H_{25}$	—	—
Tridekan	$C_{13}H_{28}$	Cocyl	$C_{13}H_{27}$	—	—
Tetradekan	$C_{14}H_{30}$	Myryl	$C_{14}H_{29}$	—	—
Pentadekan	$C_{15}H_{32}$	—	—	—	—
Hekdekan	$C_{16}H_{34}$	Cetyl	$C_{16}H_{33}$	Cetylalkohol	$C_{16}H_{33}OH$
—	—	—	—	—	—
—	—	Ceryl	$C_{27}H_{55}$	Cerylalkohol	$C_{27}H_{55}OH$
—	—	Myricyl	$C_{30}H_{61}$	Myricylalkohol	$C_{30}H_{61}OH$

Unzulänglichkeit der typischen Formulirung der Alkohole.

Die allgemeine Formel der Alkohole typisch ausgedrückt, ist demnach $\left.\begin{matrix}C_nH_{2n+1}{}'\\H\end{matrix}\right\}O$. Ein näheres Studium derselben ergiebt übrigens bald die Unzulänglichkeit dieser Formulirung, wenn es sich darum handelt, die **nähere** chemische Constitution dieser Verbindungen auszudrücken. **Methyl- und Aethylalkohol** kennt man zwar nur je einen, wie dieses auch die Theorie der chemischen Structur unter der Voraussetzung, dass die Verwandtschaften des Kohlenstoffs unter sich völlig gleich sind, annehmen muss (vergl. weiter oben S. 31); denn unter dieser Voraussetzung sind mehrere Radicale der Formel $CH_3{}'$ und $C_2H_5{}'$, d. h. $\left\{\begin{matrix}CH_3\\ \vert \\ CH_2\end{matrix}\right.$, nicht möglich. Aber schon beim dritten Gliede der Reihe: dem **Propylalkohol**, C_3H_8O, sagt die Theorie die Möglichkeit **zweier isomerer Alkohole** voraus. Das Radical $C_3H_7{}'$ (Propyl) kann nämlich die näheren Componenten $CH_3.CH_2.CH_2$ oder die Componenten $CH_3.CH.CH_3$ enthalten, und demgemäss die Hydroxylgruppe sich an einem sogenannten Endkohlenstoffatome, oder an dem mittleren Kohlenstoffatome anlagern. Die Radicale und ihre Alkohole hätten dann nachstehende Structur:

$$\begin{array}{cc} \text{I.} & \\ \left\{\begin{matrix}CH_3\\ \vert\\ CH_2\\ \vert\\ CH_2.\end{matrix}\right. & \begin{matrix}CH_3\\ \vert\\ CH_2\\ \vert\\ CH_2OH\end{matrix} \end{array} \qquad \begin{array}{cc} \text{II.} & \\ \left\{\begin{matrix}CH_3\\ \vert\\ CH.\\ \vert\\ CH_3\end{matrix}\right. & \left\{\begin{matrix}CH_3\\ \vert\\ CHOH\\ \vert\\ CH_3\end{matrix}\right. \end{array}$$

In der That kennt man zwei isomere Alkohole der Formel C_3H_8O (Propylalkohol und Isopropylalkohol). Mit der Anzahl der Kohlenstoff-

atome steigt die Anzahl der nach der Theorie vorherzusehenden Isomeriefälle; so sind für das vierte Glied: den Butylalkohol, bereits vier isomere Modificationen möglich, für den Amylalkohol deren acht u. s. w., und wirklich ist auch ein guter Theil der theoretisch vorhergesagten Isomeriefälle durch das Experiment nachgegewiesen, welche in der That nur in der verschiedenen Constitution der Radicale oder was dasselbe ist, in der verschiedenen relativen Stellung der die freien Valenzen derselben sättigenden Hydroxylgruppe begründet sein können.

Die sogenannte moderne Chemie unterscheidet in diesem Sinne primäre und Pseudoalkohole, welche letztere wieder als secundäre und tertiäre bezeichnet werden.

Primäre Alkohole.

Primäre Alkohole sind solche, bei welchen sich nach der Theorie die Hydroxylgruppe an einem am Ende der Kohlenstoffkette liegenden Kohlenstoffatome angelagert befindet, welche demnach die Atomgruppe CH_2OH enthalten, z. B.:

$$\begin{cases} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2OH \end{cases} \quad \begin{cases} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2OH \end{cases} \quad \begin{cases} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2OH \end{cases}$$

Propylalkohol Butylalkohol Hexylalkohol

Die primären Alkohole gehen unter Austritt von 2 At. H der Gruppe CH_2OH in die entsprechenden Aldehyde über, für welche die Atomgruppe COH charakteristisch ist; werden die zwei ausgetretenen Wasserstoffatome der Gruppe CH_2OH aber durch 1 Sauerstoffatom ersetzt, so resultirt die entsprechende Säure, welche am Ende der Kette die Gruppe $COOH$ (Carboxylgruppe oder Kohlensäurerest genannt) enthält.

Secundäre Alkohole.

Als secundäre Alkohole bezeichnet die Theorie mit den primären isomere Alkohole, welche den Wasserrest OH nicht an einem am Ende der Kette befindlichen Kohlenstoffatome, sondern an einem mittleren Kohlenstoffatome angelagert enthalten. Die secundären Alkohole enthalten demgemäss die Atomgruppe $CHOH$, z. B.:

$$\begin{cases} CH_3 \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_3 \end{cases} \quad \begin{cases} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_3 \end{cases}$$

Secundärer Propylalkohol Secundärer Butylalkohol

Secundäre Alkohole mit oxydirenden Agentien behandelt, liefern weder Aldehyde, noch liefern sie Säuren mit gleichem Kohlenstoffgehalt, sondern zunächst durch Austritt von 2 Wasserstoffatomen sogenannte Ketone (s. weiter unten). Bei fortgesetzter Einwirkung des Oxydations-

mittels entstehen aus den letzteren allerdings auch Säuren, aber von einer geringen Anzahl von Kohlenstoffatomen.

Es liegt in ihrer Structur, dass derartige Alkohole keine Säuren mit einer gleichen Anzahl von Kohlenstoffatomen liefern können; denn die Säurebildung erfolgt bei den primären Alkoholen durch Verwandlung der Gruppe CH_2OH in die Gruppe COOH, demnach durch Vertretung der zwei direct mit dem Kohlenstoffatome verbundenen Wasserstoffatome durch ein zweiwerthiges Sauerstoffatom. Die secundären Alkohole enthalten aber die Gruppe CH_2OH gar nicht, sondern die Gruppe CHOH, in welcher sich nur ein direct an den Kohlenstoff gebundenes Wasserstoffatom befindet. Bei der Oxydation tritt dieses Wasserstoffatom mit jenem des Hydroxyls als Wasser aus, und der Rest ist dann ein sogenanntes Keton, z. B.:

$$\begin{cases} CH_3 \\ CHOH \\ CH_3 \end{cases} + O = \begin{cases} CH_3 \\ CO \\ CH_3 \end{cases} + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Secundärer Propylalkohol Dimethylketon

Tertiäre Alkohole. Tertiäre Alkohole nennt die moderne Chemie eine Reihe mit den primären und secundären Alkoholen isomerer Verbindungen, die jedoch eine wesentlich verschiedene Constitution besitzen. Ein Kohlenstoffatom ist mit dreien seiner Valenzen durch einwerthige Alkoholradicale, mit der vierten durch Hydroxyl: OH, gesättigt. Sie werden auch Carbinole genannt, z. B.:

$$C\begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \\ OH \end{cases} \text{ oder graphisch: } CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-OH$$

Trimethylcarbinol

Dieser tertiäre Alkohol kann mithin als Sumpfgas betrachtet werden, in welchem drei Wasserstoffatome durch drei CH_3' und das vierte durch Hydroxyl substituirt ist. Er ist dem primären und secundären Butylalkohol isomer ($C_4H_{10}O$). Bei der Oxydation geben die tertiären Alkohole weder Aldehyde noch Ketone, noch Säuren mit gleichem Kohlenstoffgehalt, sondern zerfallen sofort in Säuren mit weniger Kohlenstoffatomen.

Primäre Isoalkohole. Die neuere Theorie unterscheidet endlich noch eine andere Art einwerthiger, nach ihrer Zusammensetzung scheinbar in die Sumpfgasreihe gehöriger Alkohole, welche ebenfalls als primäre insofern bezeichnet werden müssen, als sie die Gruppe CH_2OH am Ende der Kette enthalten, und bei der Oxydation in eine Säure mit gleichem Kohlenstoffgehalt übergehen. Man kann sie als primäre Isoalkohole bezeichnen. Diese Alkohole leiten sich von Kohlenwasserstoffen ab, welche ihrer empirischen Zusammensetzung nach zwar in die Sumpfgasreihe gehören, aber eine wesentlich verschiedene Structur besitzen. In den Kohlenwasserstoffen

der Sumpfgase nimmt die Theorie einfache Bindung der Kohlenstoffatome an; die Structur des normalen Quartans wird demnach durch die Formel

$$\begin{cases} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_3 \end{cases}$$

ausgedrückt. Allein es existirt ein dem normalen Quartan isomerer Kohlenwasserstoff, als **Trimethylmethan** bezeichnet, dessen Formel vom Standpunkt seiner Structur

$$\begin{array}{c} CH_3 \quad CH_3 \\ \diagdown \;\; \diagup \\ CH \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

geschrieben wird. D. h. ein Kohlenstoffatom dieses Kohlenwasserstoffs ist mit drei Methylen und 1 At. H in Verbindung.

Ein von diesem Kohlenwasserstoffe abzuleitender Alkohol ist der **Isobutylalkohol**, dessen Formel

$$\begin{array}{c} CH_3 \quad CH_3 \\ \diagdown \;\; \diagup \\ CH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

geschrieben wird, und der demnach die den primären Alkoholen zukommende Gruppe CH_2OH ebenfalls enthält. In der That liefert er bei der Oxydation eine Säure mit gleichem Kohlenstoffgehalt (**Isobuttersäure**) und zwar durch Verwandlung der Gruppe CH_2OH in die Gruppe $COOH$. Diesen primären Isoalkoholen gegenüber bezeichnet man die von den wahren Homologen des Grubengases sich ableitenden als **normale Alkohole**.

Normale Alkohole.

Allgemeine Charakteristik der Alkoholderivate, welche das unversehrte Alkoholradical enthalten.

Aether.

Aether. Wird in den Alkoholen der Wasserstoff des Hydroxyls d. h. der extraradicale Wasserstoff durch dasselbe Alkoholradical ersetzt, welches sie bereits enthalten, so erhält man Körper, welche als Aether bezeichnet werden.

Es sind meist flüchtige Flüssigkeiten oder leicht verdichtbare Dämpfe, von neutraler Reaction, eigenthümlich geistigem Geruch und leicht entzündlich. Nach ihrer Constitution sind sie den Oxyden einwerthiger Metalle vergleichbar. So wie die Alkohole als Oxydhydrate der Metalle betrachtet werden können, in welchen die Metalle durch Alkoholradicale ersetzt sind, so können die Aether als die Oxyde dieser Metalle angesehen werden, die durch Alkoholradicale ersetzt sind.

Kaliumoxyd, K_2O, oder typisch $\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}O$, kann als Kaliumhydroxyd gelten, dessen Wasserstoff durch Kalium ersetzt ist; Aethyläther, $(C_2H_5)_2O$ oder $\left.\begin{matrix}C_2H_5'\\C_2H_5'\end{matrix}\right\}O$, als Aethylalkohol, dessen extraradicaler Wasserstoff durch C_2H_5', Aethyl, ersetzt ist.

Constitution derselben.

$\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C_2H_5'\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C_2H_5'\\C_2H_5'\end{matrix}\right\}O$
Kalihydrat	Kaliumoxyd	Aethylalkohol	Aethyläther

Die zwei Valenzen des Sauerstoffatomes sind in den Aethern durch zwei einwerthige Alkoholradicale gesättigt:

$$\begin{matrix}C_2H_5'\\|\\O\\|\\C_2H_5'\end{matrix}$$

Wird in den Alkoholen der extraradicale Wasserstoff durch ein anderes Alkoholradical, als dasjenige, welches er bereits enthält, ersetzt, so erhält man die sogenannten gemischten Aether, z. B.:

Gemischte Aether.

$\left.\begin{matrix}CH_3'\\C_2H_5'\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C_2H_5'\\C_5H_{11}'\end{matrix}\right\}O$
Methyläthyläther	Aethylamyläther

Zusammengesetzte Aether und Aethersäuren. Die zusammengesetzten Aether und Aethersäuren sind den neutralen und sauren Salzen der Metalle vergleichbar. Die zusammengesetzten Aether entsprechen den neutralen, die Aethersäuren den sauren Salzen. Sie entstehen durch Vertretung des auf dem Wege der Salzbildung vertretbaren Wasserstoffs anorganischer und organischer, ein- und mehrbasischer Säuren durch Alkoholradicale.

Zusammengesetzte Aether und Aethersäuren.

Einbasische Säuren liefern dabei stets zusammengesetzte Aether, mehrbasische Säuren dagegen entweder zusammengesetzte Aether oder Aethersäuren; zusammengesetzte Aether, wenn sämmtlicher basischer Wasserstoff derselben durch Alkoholradicale ersetzt wird; Aethersäuren, wenn ein Theil des basischen Wasserstoffs unvertreten bleibt.

Die zusammengesetzten Aether sind meist flüchtige, brennbare, durch Obstgeruch ausgezeichnete Flüssigkeiten von neutraler Reaction. Die Aethersäuren dagegen nichtflüchtige, sauer reagirende, häufig auch sauer schmeckende Flüssigkeiten, welche sich wie Säuren verhalten; ihr noch freier basischer Wasserstoff kann nämlich auf dem Wege der Salzbildung durch Metalle vertreten werden. Durch Vertretung dieses Wasserstoffs durch Alkoholradicale gehen sie in die zusammengesetzten Aether mehrbasischer Säuren über. Die Constitution dieser Verbindungen wird am Uebersichtlichsten durch typische Formeln ausgedrückt, z. B.:

$\left.\begin{matrix}NO_2{}'\\C_2H_5{}'\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C_2H_3O'\\C_2H_5{}'\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}SO_2{}''\\(C_2H_5{}')_2\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}SO_2{}''\\H.C_2H_5{}'\end{matrix}\right\}O_2$
Salpetersäure-Aethyläther	Essigsäure-Aethyläther	Schwefelsäure-Aethyläther	Aetherschwefelsäure

$\left.\begin{matrix}SO_2{}''\\K.C_2H_5{}'\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_4H_4O_2{}''\\H.C_2H_5{}'\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_4H_4O_2{}''\\Na.C_2H_5{}'\end{matrix}\right\}O_2$
Aetherschwefelsaures Kalium	Aetherbernsteinsäure	Aetherbernsteinsaures Natrium

Salpetersaures Kalium kann man betrachten als Salpetersäure, deren basischer Wasserstoff durch Kalium ersetzt ist; ebenso kann man es aber als Kaliumhydroxyd auffassen, dessen Hydroxylwasserstoff durch das Radical der Salpetersäure ersetzt ist. Ebenso verhalten sich die zusammengesetzten Aether. Essigsäureäthyläther kann auch als Alkohol aufgefasst werden, dessen Hydroxylwasserstoff durch das Radical der Essigsäure substituirt ist.

Auch die Umsetzungen der zusammengesetzten Aether sind denen der Salze analog. So wie salpetersaures Kupfer und Kaliumhydroxyd salpetersaures Kalium und Kupferhydroxyd liefert, so liefert Essigsäure-Aethyläther und Kaliumhydroxyd essigsaures Kalium und Aethylhydroxyd, d. h. Aethylalkohol:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O'\\C_2H_5{}'\end{matrix}\right\}O \quad + \quad \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O \quad = \quad \left.\begin{matrix}C_2H_3O'\\K\end{matrix}\right\}O \quad + \quad \left.\begin{matrix}C_2H_5{}'\\H\end{matrix}\right\}O$$

Essigsäure-Aethyläther — Kalihydrat — Essigsaures Kalium — Alkohol

Haloid-äther.

Haloidäther. Sie stehen zu den sogenannten Haloidsalzen der anorganischen Chemie in ebenso naher Beziehung, wie die zusammengesetzten Aether zu den sogenannten Sauerstoffsalzen. Es sind die Verbindungen der Salzbildner Cl, Br und J, mit den Alkoholradicalen:

$\left.\begin{matrix}CH_3{}'\\Cl\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C_5H_{11}{}'\\J\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C_3H_7{}'\\Br\end{matrix}\right\}$
Chlormethyl	Jodamyl	Brompropyl

Ihr allgemeines Verhalten ist das der zusammengesetzter Aether; meist sind es flüchtige Flüssigkeiten. Durch wässerige Alkalien zerfallen sie in ein Chlor-, Brom- oder Jodmetall, und in den betreffenden Alkohol, z. B.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5{}'\\Br\end{matrix}\right\} \quad + \quad \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O \quad = \quad \left.\begin{matrix}K\\Br\end{matrix}\right\} \quad + \quad \left.\begin{matrix}C_2H_5{}'\\H\end{matrix}\right\}O$$

Mercaptane.

Mercaptane. Sie entsprechen den Sulfhydraten der Metalle. So wie diese als ein Schwefelwasserstoffmolekül betrachtet werden können, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch ein Metall ersetzt ist, so erscheinen die Mercaptane als ein Schwefelwasserstoffmolekül, in welchem 1 At. Wasserstoff durch ein Alkoholradical ersetzt ist. Es sind in der That die Sulfhydrate der Alkoholradicale; oder, wenn man will, Alkohole, deren Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist, z. B.:

$\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S$ — Kaliumsulfhydrat

$\left.\begin{matrix}C_2H_5'\\H\end{matrix}\right\}S$ — Aethylmercaptan (Aethylsulfhydrat)

$\left.\begin{matrix}C_2H_5'\\H\end{matrix}\right\}O$ — Aethylalkohol

Es sind höchst widrig riechende, flüssige und flüchtige Körper, welche sich mit gewissen Metalloxyden unter Abscheidung von Wasser in Verbindungen umsetzen, die als Doppelverbindungen von Sulfäthern (s. unten) mit Schwefelmetallen betrachtet werden können, und welche, weil diese Eigenschaft besonders leicht bei der Einwirkung des Quecksilberoxydes zu Tage tritt, Mercaptide (von Mercurio aptum!) genannt werden. Es wird dabei der Wasserstoff von 2 Mol. Mercaptan durch Hg″ ersetzt.

Sulfäther. Sie verhalten sich zu den Mercaptanen oder Sulfhydraten genau so, wie die Aether zu den Alkoholen, oder wie die Schwefelmetalle zu den Metallsulfhydraten. Es sind Mercaptane, deren Wasserstoff durch dasselbe Alkoholradical, welches das Mercaptan bereits enthält, substituirt ist; oder man kann sie auch als Aether betrachten, deren Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist: Sulfäther.

$\left.\begin{matrix}C_2H_5'\\H\end{matrix}\right\}S$ — Aethylsulfhydrat

$\left.\begin{matrix}C_2H_5'\\C_2H_5'\end{matrix}\right\}S$ — Aethylsulfid

$\left.\begin{matrix}C_5H_{11}'\\C_5H_{11}'\end{matrix}\right\}S$ — Amylsulfid

Es sind meist gelblich gefärbte Flüssigkeiten von höchst unangenehmem, lauchartigem Geruche.

Sulfonsäuren (auch wohl Sulfosäuren) nennt man eine Reihe von Derivaten der Alkohole, welche direct an den Kohlenstoffkern, oder an die freie Valenz der einwerthigen Alkoholradicale entweder die Atomgruppe SO_3H (Schwefelsäurerest) oder SO_2H (Schwefligsäurerest) gebunden enthalten. Es sind starke einbasische Säuren, mit den Aethersäuren der Schwefelsäure oder schwefligen Säure isomer. Während die letzteren sehr wenig beständig sind, und leicht in ihre Componenten zerfallen, sind die Sulfonsäuren sehr beständig und liefern keine neutralen zusammengesetzten Aether. Beispiele von Sulfonsäuren sind: Sulfonsäuren.

$\left\{\begin{matrix}CH_3\\|\\SO_3H\end{matrix}\right.$ — Methylsulfonsäure

$\left\{\begin{matrix}CH_3\\|\\SO_2H\end{matrix}\right.$ — Methylschweflige Säure

$\left\{\begin{matrix}CH_3\\|\\CH_2.SO_3H\end{matrix}\right.$ — Aethylsulfonsäure

Aminbasen. Durch die Einwirkung von den Jodiden, Bromiden und Chloriden der Alkoholradicale auf Ammoniak entstehen starke, dem Ammoniak selbst sehr ähnliche Basen, welche als Ammoniak aufzufassen sind, dessen Wasserstoff ganz oder zum Theil durch Alkoholradicale vertreten ist. Ist im Ammoniak ein At. Wasserstoff durch ein Alkoholradical substituirt, so resultiren die sogenannten Amidbasen. Vertretung zweier Wasserstoffatome liefert die Imidbasen, Vertretung von allen drei die Nitrilbasen. Diese Körper zeigen völlig den Charakter Aminbasen.

des Ammoniaks, verbinden sich mit 1 Mol. Säure zu Salzen, und geben mit Platinchlorid dem Ammoniumplatinchlorid entsprechende und ähnliche Doppelsalze. Beispiele solcher Aminbasen wurden schon wiederholt, so namentlich bei der Entwickelung der Typentheorie (vgl. S. 17) gegeben.

Ammoniumbasen.

Ammoniumbasen. Lässt man auf Nitrilbasen die Jodide der Alkoholradicale einwirken, so vereinigen sich die Moleküle beider geradeauf zu Verbindungen, welche als die Jodide eines Ammoniums erscheinen, dessen Wasserstoff durch Alkoholradicale vertreten ist. Behandelt man diese Jodide mit Silberoxyd und Wasser, so scheidet sich Jodsilber ab und man erhält das Hydroxyd (Oxydhydrat) eines Ammoniums, dessen Wasserstoff durch Alkoholradicale vertreten ist. Zur Erläuterung nachstehendes Beispiel:

$$\left.\begin{matrix} CH_3' \\ CH_3' \\ CH_3' \end{matrix}\right\} N \quad + \quad \left.\begin{matrix} CH_3' \\ J \end{matrix}\right\} \quad = \quad (CH_3')_4 NJ$$

Trimethylamin (Nitrilbase) Jodmethyl Tetramethyliumjodür

$$(CH_3')_4 NJ + AgHO = (CH_3')_4 NOH + AgJ$$

(Tetramethyliumoxydhydrat)

In den Ammoniumbasen fungirt daher der Stickstoff als fünfwerthiges Element, so wie im Chlorammonium und im Ammoniumoxydhydrat:

$$N^v \begin{cases} CH_3' \\ CH_3' \\ CH_3' \\ CH_3' \\ J \end{cases} \text{ und } N^v \begin{cases} CH_3' \\ CH_3' \\ CH_3' \\ CH_3' \\ OH \end{cases}.$$

Phosphine.

Phosphine (Phosphamine). So wie im Ammoniak, so können auch im Phosphorwasserstoffe, H_3P, die Wasserstoffatome Atom für Atom durch Alkoholradicale vertreten werden. Derartige substituirte Phosphorwasserstoffe werden als Phosphine oder Phosphamine bezeichnet, z. B.:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5' \\ H \\ H \end{matrix}\right\} P \qquad \left.\begin{matrix} C_2H_5' \\ C_2H_5' \\ H \end{matrix}\right\} P \qquad \left.\begin{matrix} C_2H_5' \\ C_2H_5' \\ C_2H_5' \end{matrix}\right\} P$$

Monäthylphosphin Diäthylphosphin Triäthylphosphin

So wie die Aminbasen, vereinigen sich auch die Phosphine mit Säuren (1 Mol.) zu wohlcharakterisirten Salzen, und ihre Salze geben mit Platinchlorid Doppelsalze. Auch den Ammoniumbasen entsprechende Phosphoniumbasen, in welchen der Phosphor als fünfwerthiges Element fungirt, sind dargestellt.

Arsine und Stibine.

Die Vertretung des Wasserstoffs im Arsen- und Antimonwasserstoffe durch Alkoholradicale liefert den Phosphinen und Phosphoniumbasen analoge Verbindungen: die Arsine und Stibine.

Organometalle. So wie mit den Metalloiden, verbinden sich die Alkoholradicale auch mit den Metallen und zwar zu Verbindungen, welche, wenn die Valenzen des betreffenden Metalles durch Alkoholradicale völlig befriedigt sind, als gesättigte Moleküle erscheinen, unfähig, noch weitere Elemente oder Radicale zu binden; oder aber, wenn die Valenzen der Metalle durch die Alkoholradicale nur zum Theil gesättigt sind, als ein- oder mehrwerthige Radicale fungiren (Metallradicale). Man kann an der Anzahl der Alkoholradicale, welche die Metalle aufzunehmen vermögen, die Werthigkeit der letzteren messen. So verbindet sich das vierwerthige Zinn mit Alkoholradicalen in folgenden Proportionen: Organometalle.

$$Sn^{IV}R_2''$$
$$Sn^{IV}R_3'$$
$$Sn^{IV}R_4'$$

worin R ein beliebiges einwerthiges Alkoholradical bedeutet. Von diesen Verbindungen verhalten sich die beiden ersteren als Radicale, und zwar die erste als zweiwerthiges, die zweite als einwerthiges Radical; die letzte dagegen, als dem äussersten Sättigungsverhältnisse (SnO_2'', $SnCl_4'$) entsprechend, stellt eine gesättigte Verbindung dar, unfähig, weitere Elemente oder Radicale aufzunehmen. Die ungesättigten Verbindungen der Metalle mit Alkoholradicalen zeigen stärkere Affinitäten wie die Metalle selbst, und sind zum Theil sehr leichtentzündliche, oder gar wohl selbstentzündliche Flüssigkeiten. Die Verbindungen des Arsens und Antimons, so wie jene des Siliciums und Bors mit Alkoholradicalen verhalten sich den Organometallen vielfach analog. So kennt man gesättigte und ungesättigte Verbindungen des Arsens und Antimons, den Sättigungsverhältnissen $AsCl_3$ und $AsCl_5$ und $SbCl_3$ und $SbCl_5$ entsprechend.

Methylreihe.

Stammkohlenwasserstoff: CH_4 oder $C\begin{cases}H\\H\\H\\H\end{cases}$ Grubengas. Methan.

Radical: Methyl CH_3.

Methylalkohol.

Syn. Methyloxydhydrat, Holzgeist

CH_4O.

$$\left.\begin{matrix}CH_3'\\H\end{matrix}\right\}O \quad \text{oder} \quad \begin{cases}CH_3\\|\\OH\end{cases}$$

Farblose, bewegliche Flüssigkeit von 0,8143 specif. Gew. bei 0°, von eigenthümlichen geistigen Geruch und brennenden Geschmack. Siedet bei + 65,5 bis 66° C. und destillirt ohne Zersetzung über. Brennbar und Methylalkohol.

mit derselben wenig leuchtenden Flamme brennend, welche den Weingeist charakterisirt. Mischt sich mit Wasser, Weingeist und Aether in allen Verhältnissen, und wirkt so wie der Weingeist innerlich genommen, im concentrirtesten Zustand als Gift, verdünnt, berauschend. Löst etwas Schwefel und Phosphor auf, ferner viele Harze, die Fette und die ätherischen Oele; verhält sich überhaupt dem Weingeist ausserordentlich analog; so wie dieser löst er Aetzbaryt und Chlorcalcium auf und verbindet sich damit.

Der Methylalkohol ist ein normaler Alkohol, und besitzt alle einem solchen zukommenden chemischen Charaktere. Unter der Einwirkung oxydirender Agentien verliert er zunächst 2 At. H und geht in Metaldehyd über; durch weitere Oxydation verwandelt er sich unter Eintritt von 1 At. H in Ameisensäure.

Gemische von Holzgeist mit Wasser besitzen ein höheres specifisches Gewicht, wie reiner Methylalkohol. Da die specifischen Gewichte solcher Mischungen von bestimmten Verhältnissen gekannt sind, so kann man nach vorhandenen Tabellen ihren Gehalt an Methylalkohol leicht finden.

Der Methylalkohol wird häufig (namentlich in England) statt des Weingeistes angewendet, und findet auch Anwendung bei der Bereitung gewisser Anilinfarben.

Darstellung.

Darstellung. Der Methylalkohol ist in dem bei der trockenen Destillation des Holzes gewonnenen Holzessig enthalten, jedoch in sehr geringer Menge, kaum mehr wie ein Procent. Um daraus rohen Holzgeist zu gewinnen, wird der Holzessig, der Essigsäure, Aceton, brenzliche Oele und mehrere andere Stoffe neben Methylalkohol enthält, mit Kalk neutralisirt und destillirt. Das Destillat, der käufliche Holzgeist, wird mit geschmolzenem Chlorcalcium zusammengebracht, welches sich mit dem Methylalkohol verbindet; bei der Destillation im Wasserbade gehen die übrigen Stoffe über, während obige Verbindung in der Retorte zurückbleibt. Man setzt Wasser zu und destillirt abermals, wobei nun mit dem Wasser Methylalkohol übergeht, den man durch mehrmalige Destillation über Aetzkalk, und wiederholte Rectification wasserfrei erhält. Man erhält ferner reinen Methylalkohol durch Destillation von Oxalsäure-Methyläther mit Kalihydrat, oder von Gaultheriaöl (Salicylsäure-Methyläther) mit Kali; er bildet sich ausserdem in reichlicher Menge, wenn man vorzugsweise aus Cellulose bestehende Substanzen mit der gleichen Menge Kalihydrat und etwas Wasser allmählich bis zum Siedepunkt des Quecksilbers erhitzt. Um den Methylalkohol völlig rein und wasserfrei zu erhalten, muss derselbe nach mehrmaliger Rectification, zwei- bis dreimal über metallisches Natrium, dann über eine kleine Menge wasserfreier Phosphoräure (Phosphorsäureanhydrid) destillirt werden.

Darstellung durch Synthese.

Auf synthetischem Wege erhält man Methylalkohol durch längeres Erhitzen von Chlormethyl mit Kalilauge bis auf 100° C. Das Erhitzen muss aber mehrere Tage lang fortgesetzt werden:

$$\left.\begin{matrix} CH_3' \\ Cl' \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix} CH_3' \\ H \end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix} K \\ Cl \end{matrix}\right\}$$

Bei der trockenen Destillation des ameisensauren Kalks bildet sich Methylaldehyd, der durch Wasserstoff *in statu nascendi* ebenfalls in Methylalkohol übergeführt werden kann.

Wichtigere Derivate des Methylalkohols.

1. *Vertretung des extraradicalen Wasserstoffs im Methylalkohol durch Kalium und Natrium.*

Kalium- und Natriummethylat.

Trägt man Kalium in Methylalkohol ein, so entwickelt sich Wasserstoffgas und bald erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei von Kaliummethylat: **Kalium- und Natrium-methylat.**

$$\left.\begin{matrix}CH_3'\\H\end{matrix}\right\}O + K = \left.\begin{matrix}CH_3'\\K\end{matrix}\right\}O + H$$

Natrium wirkt in ganz analoger Weise.

Natrium- und Kaliummethylat stellen seidenglänzende, wenig beständige, mit Wasser sich sofort in Alkohol und Kalihydrat zerlegende Krystalle dar.

2. *Uebertragung des Methyls in die Moleküle anorganischer und organischer Säuren.*

Aethersäuren und zusammengesetzte Aether des Methyls.

Methylschwefelsäure: $CH_3 . H . SO_4$ oder $\left.\begin{matrix}SO_2''\\CH_3' . H\end{matrix}\right\}O_2$. **Methyl-schwefel-säure.**

Diese Säure entsteht beim Vermischen von Methylalkohol mit concentrirter Schwefelsäure, und zwar nach folgender Formelgleichung:

$$\left.\begin{matrix}CH_3'\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}SO_2''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}SO_2''\\CH_3' . H\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Methylalkohol, Schwefelsäure, Methylschwefelsäure, Wasser

Zur Abscheidung der reinen Säure verdünnt man mit Wasser, sättigt mit kohlensaurem Baryum, filtrirt und dampft ab, wobei sich das methylschwefelsaure Baryum in Krystallen abscheidet. Durch Auflösen dieses Salzes in Wasser, vorsichtiges Ausfällen des Baryts durch verdünnte Schwefelsäure und Verdunsten des Filtrats bei gewöhnlicher Temperatur unter der Luftpumpe, erhält man die freie Methylschwefelsäure als eine sehr stark saure Flüssigkeit, die bei sehr vorsichtigem Verdunsten in farblosen Prismen zu krystallisiren

6*

vermag. Beim Erhitzen wird sie zersetzt. Indem das in der Methylschwefelsäure noch vorhandene typische Wasserstoffatom durch Metalle substituirt wird, entstehen die methylschwefelsauren Salze, die meistentheils krystallisirbar und in Wasser sehr leicht löslich sind. Ihre allgemeine Formel, wenn wir mit M ein einwerthiges Metall bezeichnen, ist: $\left.\begin{matrix} SO_2'' \\ CH_3'.M \end{matrix}\right\} O_2$.

Schwefelsäure-Methyläther: $(CH_3')_2 SO_4$ oder $\left.\begin{matrix} SO_2'' \\ (CH_3')_2 \end{matrix}\right\} O_2$.

Schwefelsäure-Methyläther.

Man erhält den Schwefelsäuremethyläther durch Destillation von 1 Thl. Methylalkohol mit 8 bis 10 Thln. Schwefelsäurehydrat, nach folgender Formelgleichung:

$$2\left.\begin{matrix} CH_3' \\ H \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} SO_2'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 = \left.\begin{matrix} SO_2'' \\ (CH_3')_2 \end{matrix}\right\} O_2 + 2\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O$$

2 Mol. Methylalkohol — Schwefelsäure — Schwefelsäure-Methyläther — 2 Mol. Wasser

Zur Reinigung wird das ölige Destillat mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und wiederholt über gepulvertem Aetzbaryt rectificirt.

Farblose ölige, knoblauchartig riechende, völlig neutrale Flüssigkeit von 1,324 specif. Gew., bei 188° C. siedend. Durch kaltes Wasser langsam, durch kochendes sehr rasch in Methylalkohol und Methylschwefelsäure sich umsetzend.

Salpetersäure-Methyläther: $CH_3'NO_3$ oder $\left.\begin{matrix} NO_2' \\ CH_3' \end{matrix}\right\} O$.

Salpetersäure-Methyläther.

Dieser zusammengesetzte Aether bildet sich bei der Einwirkung von Salpeter (1 Thl.) und Schwefelsäure (1 Thl.) auf Methylalkohol (1/2 Thl.) nach folgender Formelgleichung:

$$\left.\begin{matrix} CH_3' \\ H \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} NO_2' \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} NO_2' \\ CH_3' \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Methylalkohol — Salpetersäure — Salpetersäure-Methyläther — Wasser

Es findet bei der Reaction so starke Wärmeentwickelung statt, dass der Aether von selbst überdestillirt.

Farblose, schwach ätherartig riechende Flüssigkeit von 1,182 specif. Gew. und bei 66° C. siedend. Brennt angezündet mit gelber Flamme, der Dampf derselben detonirt bis auf 180° C. erhitzt. In Wasser wenig löslich.

Salpetrigsäure-Methyläther: $CH_3'NO_2$ oder $\left.\begin{matrix} NO' \\ CH_3' \end{matrix}\right\} O$.

Salpetrigsäure-Methyläther.

Bei — 12° C. siedende Flüssigkeit, bei gewöhnlicher Temperatur ein angenehm riechendes Gas.

Entsteht beim Einleiten von salpetriger Säure in Methylalkohol, nach der Formelgleichung:

$$\left.\begin{matrix} CH_3' \\ H' \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} NO' \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} NO' \\ CH_3' \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Methylalkohol Salpetrige Säure Salpetrigsäure-Methyläther Wasser

Es sind ausserdem mehr oder weniger genau gekannt eine Methylkohlensäure: $CH_3 . H . CO_3$, Monomethyl-Phosphorsäure: $CH_3 . H_2 . PO_4$, Dimethyl-Phosphorsäure: $(CH_3)_2 . H . PO_4$, eine Methylphosphorige Säure: $CH_3 . H_2 . PO_3$ und der Borsäure-Methyläther: $(CH_3)_3 Bo O_3$. Sie bieten kein weiteres Interesse dar.

Methylchlorid; Chlormethyl: CH_3Cl oder $\left.\begin{matrix} CH_3' \\ Cl' \end{matrix}\right\}$.

Dieser Haloidäther entsteht bei der Einwirkung von Salzsäure auf Methylalkohol nach der Formelgleichung: Chlormethyl.

$$\left.\begin{matrix} CH_3' \\ H \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} CH_3' \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Methylalkohol Salzsäure Chlormethyl Wasser

Man erhitzt 1 Thl. Methylalkohol mit 2 Thln. Chlornatrium und 3 Thln. Schwefelsäure. Das sich entwickelnde Gas wird über Wasser aufgefangen. Farbloser Dampf, bei — 18° noch gasförmig, ätherartig riechend und mit grüngesäumter Flamme brennend. In Weingeist löslich, wenig in Wasser.

Methylbromid; Brommethyl: CH_3Br oder $\left.\begin{matrix} CH_3' \\ Br' \end{matrix}\right\}$.

Seine Bildungsweise ist der des Chlormethyls völlig analog: Brommethyl.

$$\left.\begin{matrix} CH_3' \\ H \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} H \\ Br \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} CH_3' \\ Br \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Methylalkohol Brommethyl Wasser

Man löst 50 Thle. Brom in 200 Thln. Methylalkohol bei niederer Temperatur und Abschluss des Sonnenlichts, und trägt allmählich 7 Thle. trockenen Phosphor ein. Man destillirt bei guter Abkühlung, rectificirt das Destillat und reinigt es durch Waschen mit kaltem Wasser, dann mit alkalischem Wasser und abermalige Destillation über Chlorcalcium.

Farblose Flüssigkeit von durchdringend ätherischem Geruch, 1,664 specif. Gew. und + 13° C. Siedepunkt. Wenig in Wasser, leicht in Weingeist löslich.

Methyljodid; Jodmethyl: CH_3J oder $\left.\begin{matrix} CH_3' \\ J \end{matrix}\right\}$.

Man erhält diese Methylverbindung durch dieselbe Reaction; nämlich durch Wechselzersetzung der Wasserstoffsäure und des Methylalkohols: Jodmethyl.

$$\left.\begin{matrix} CH_3' \\ H \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} H \\ J \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} CH_3' \\ J \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Methylalkohol Jodmethyl Wasser

Auch die Darstellung ist völlig analog. Man mischt 10 Thle. amorphen Phosphor mit 30 Thln. Methylalkohol, trägt allmählich 100 Thle. trockenes Jod ein und destillirt nach 24stündigem Stehen. Das Destillat schüttelt man mit etwas Natronlauge, um freies Jod zu binden, wäscht mit Wasser und rectificirt.

Neutrales farbloses in Wasser wenig lösliches Liquidum von 2,199 specif. Gew. und + 43,8° C. Siedpunkt. Riecht stechend ätherisch und verbrennt schwierig unter Entwickelung von Joddämpfen. Leicht löslich in Weingeist. Beim Erhitzen mit metallischem Zink im zugeschmolzenen Rohr zersetzt es sich in Dimethyl (s. w. u.) und Zinkmethyl.

Fluormethyl. Auch ein Fluormethyl ist in analoger Weise dargestellt.

Die zusammengesetzten Aether und Haloidäther organischer Säuren werden wir erst bei den betreffenden Säuren, zu deren Salzen sie gewissermaassen zählen, besprechen.

3. *Uebertragung des Methyls in das Molekül des Methylalkohols.*

Indem im Methylalkohol das extraradicale Wasserstoffatom ebenfalls durch Methyl substituirt wird, entsteht der

Methyläther; Methyloxyd: $\left.\begin{matrix}CH_3'\\CH_3'\end{matrix}\right\}O$.

Methyläther. Der Ausgangspunkt für die Darstellung des Methyläthers ist die Methylschwefelsäure (vgl. S. 83). Wirkt nämlich Methylalkohol auf Methylschwefelsäure ein, so entstehen Schwefelsäure und Methyläther nach folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Methylschwefelsäure}}{\left.\begin{matrix}SO_2''\\CH_3'.H\end{matrix}\right\}O_2} + \underset{\text{Methylalkohol}}{\left.\begin{matrix}CH_3'\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Methyläther}}{\left.\begin{matrix}CH_3'\\CH_3'\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{\left.\begin{matrix}SO_2''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2}$$

Farbloses, ätherartig riechendes Gas von 1,617 specif. Gew. und bei — 16° C. noch nicht verdichtbar. Es ist entzündlich, und brennt mit wenig leuchtender, blassblauer Flamme. Gegen Pflanzenfarben ist es vollkommen neutral und in Wasser sehr löslich. Wasser absorbirt davon bei + 18° C. sein 37faches Volumen. In Weingeist ist es noch viel löslicher als in Wasser. Trocken mit Chlorgas gemengt, explodirt es mit grosser Heftigkeit. Mit wasserfreier Schwefelsäure verbindet sich der Methyläther direct, in Schwefelsäurehydrat ist er in reichlicher Menge löslich.

Darstellung. Man erhält den Methyläther durch Erhitzen von Holzgeist mit 4 Thln. concentrirter Schwefelsäure; man destillirt das Gemenge und leitet die Dämpfe durch Kalilauge, welche schweflige Säure und andere Stoffe zurückhält.

4. *Uebertragung des Methyls in das Molekül des Schwefelwasserstoffs.*

Sulfide und Sulfhydrate des Methyls.

Methylmercaptan; Methylsulfhydrat: $\left.\begin{matrix} CH_3' \\ H \end{matrix}\right\} S$ oder $\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ SH \end{matrix}\right.$.

Diese Verbindung entsteht bei der Destillation von methylschwefelsauren Salzen, z. B. dem Kaliumsalz, mit Kaliumsulfhydrat nach folgender Gleichung: **Methylmercaptan.**

$$\left.\begin{matrix} SO_2'' \\ K.CH_3' \end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} S = \left.\begin{matrix} CH_3' \\ H \end{matrix}\right\} S + \left.\begin{matrix} SO_2'' \\ K_2 \end{matrix}\right\} O_2$$

Methylschwefelsaures Kalium — Kaliumsulfhydrat — Methylmercaptan — Schwefelsaures Kalium

man reinigt das Destillat durch Waschen mit Kali und Rectificiren über Chlorcalcium.

Farblose Flüssigkeit von äusserst widrigem Geruch, leichter als Wasser, bei + 21° C. siedend. Wenig löslich in Wasser. Mit Quecksilberoxyd zusammengebracht, liefert sie sogleich eine krystallisirte Quecksilberverbindung: CH_3HgS, Methylmercaptid.

Der Name Mercaptan wurde bereits S. 78 erläutert.

Methylsulfid; Schwefelmethyl: $\left.\begin{matrix} CH_3' \\ CH_3' \end{matrix}\right\} S$.

Entsteht bei der Einwirkung von 2 Mol. Methylchlorid auf 1 Mol. Kaliumsulfür (Einfach-Schwefelkalium) nach der Formelgleichung: **Methylsulfid.**

$$\left.\begin{matrix} K \\ K \end{matrix}\right\} S + \underbrace{\left.\begin{matrix} CH_3' \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} CH_3' \\ Cl \end{matrix}\right\}} = \left.\begin{matrix} CH_3' \\ CH_3' \end{matrix}\right\} S + \underbrace{\left.\begin{matrix} K \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} K \\ Cl \end{matrix}\right\}}$$

Kaliumsulfür — 2 Mol. Chlormethyl — Methylsulfid — 2 Mol. Chlorkalium.

Man leitet in eine Auflösung von Kaliumsulfür in Holzgeist Chlormethylgas bis zur Sättigung ein, und destillirt unter starker Abkühlung und fortwährendem Einleiten des Chlormethyls.

Sehr dünne, bewegliche, unangenehm riechende Flüssigkeit von 0,845 specif. Gew. und + 41° C. Siedpunkt.

Auch ein Methylbisulfid, $(CH_3)_2S_2$, und Methyltrisulfid, $(CH_3)_2S_3$, den Polysulfureten des Kaliums entsprechend und unter deren Mitwirkung gebildet, sind dargestellt. Sie verhalten sich im Allgemeinen dem Methylsulfid ähnlich. **Methylbi- u. trisulfid.**

5. *Uebertragung des Methyls in das Molekül des Ammoniaks.*

Aminbasen des Methyls.

Aminbasen des Methyls. Methylamine.

$$\textbf{Methylamin}: CH_5N = \left.\begin{matrix} CH_3{}' \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N.$$

Methylamin.

Man erhält Methylamin durch Einwirkung von Brommethyl auf Ammoniak bei höherer Temperatur und im zugeschmolzenen Rohre:

$$\left.\begin{matrix} CH_3{}' \\ Br \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix} H \\ Br \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} CH_3{}' \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$$

Brommethyl Ammoniak Bromwasserstoffsäure Methylamin

Das gebildete Methylamin ist dann natürlich an Bromwasserstoffsäure gebunden, und kann aus dieser Verbindung durch Kalihydrat in Freiheit gesetzt werden.

Das Methylamin ist das löslichste aller bekannten Gase

Coërcibles, farbloses Gas von durchdringend ammoniakalischem Geruch und stark alkalischer Reaction. Bis unter 0° abgekühlt, zu einer Flüssigkeit condensirbar, brennbar, von 1,08 specif. Gew. Das Methylamin ist der löslichste aller bekannten Dämpfe; Wasser absorbirt davon bei + 12° C. sein 1150faches Volumen. Die Lösung riecht wie der Dampf, schmeckt kaustisch, reagirt stark alkalisch und neutralisirt Säuren vollständig. Mit Salzsäuregas giebt das Methylamingas dicke, weisse Nebel, ganz so wie Ammoniak und vereinigt sich damit zu salzsaurem Methylamin. Kalium, in dem Gase erhitzt, verwandelt sich in Cyankalium unter Abscheidung von Wasserstoff. Hierdurch, durch seine Brennbarkeit und durch seine Zersetzung in Cyanwasserstoffsäure, Grubengas, Wasserstoff und Cyanammonium beim Durchleiten durch ein glühendes Porzellanrohr, unterscheidet sich das Methylamin vom Ammoniak.

Das Methylamin ist wie das Ammoniak eine sehr starke Salzbase, die mit Säuren Salze von dem Typus der Ammoniaksalze bildet. Gegen eine grosse Anzahl von Metalloxyden verhält sich die wässerige Lösung des Methylamins wie Ammoniak: in seinem Verhalten gegen Reagentien zeigt es nur folgende Unterschiede vom Ammoniak: In Nickel-, Kobaltoxydul- und Kadmiumlösungen bewirkt Methylamin einen Niederschlag, der sich im Ueberschuss des Fällungsmittels nicht auflöst. Die Salze des Methylamins sind leicht löslich, zum Theil sogar zerfliesslich. Alle sind flüchtig.

Salze des Methylamins.

Mit einer concentrirten Auflösung von Platinchlorid geben Methylaminsalze einen orangegelben krystallinischen Niederschlag von Methylamin-Platinchlorid: $(CH_5N, HCl)_2PtCl_4$, der in heissem Wasser löslich, in Alkohol aber unlöslich ist. Auch ein Methylamin-Goldchlorid ist dargestellt. Mit

Platinchlorür giebt das Methylamin ähnliche Platinbasen, wie das Ammoniak selbst. Das chlorwasserstoffsaure Methylamin, CH_5N, HCl, krystallisirt in zerfliesslichen, grossen, farblosen Blättern, die in absolutem Alkohol löslich sind (Unterschied von Chlorammonium). Das schwefelsaure und salpetersaure Salz sind ebenfalls in Wasser leicht löslich und krystallisirbar. Das salpetrigsaure Methylamin zerfällt beim Kochen seiner schwach sauren Lösung in Methylalkohol, Stickstoff und Wasser: ($CH_5N, HNO_2 = CH_4O + 2N + H_2O$). Kali entwickelt aus den Methylaminsalzen Methylamin.

Methylamin wird ausser durch die an die Spitze gestellte typische Reaction noch auf mehrfache Weise erhalten; so durch die Einwirkung von Wasserstoff in *statu nascendi* auf Blausäure ($CNH + 4H = CH_5N$), durch Behandlung von Cyan- oder Cyanursäure-Methyläther mit Kali; durch Erhitzen endlich verschiedener Alkaloide, wie Caffeïn, Theobromin, Kreatinin, Morphin und Codeïn mit Kali. Methylamin findet sich ausserdem unter den Producten der trockenen Destillation der Knochen, des essigsauren Kalks, und soll auch im Steinkohlentheer enthalten sein. Sonstige Bildungsweisen.

Bei der Darstellung des Methylamins leitet man das auf die eine oder andere Weise entwickelte Methylamin (am besten durch Kochen von cyansaurem Methyloxyd mit Kali) bei guter Abkühlung in eine Wasser enthaltende Vorlage, sättigt mit Salzsäure, dampft zur Trockne ab, nimmt den Rückstand mit absolutem Alkohol auf und bringt zur Krystallisation. Das erhaltene salzsaure Methylamin wird gut getrocknet, mit dem doppelten Gewichte Aetzkalk gemengt und erhitzt. Das übergehende Gas wird über Quecksilber aufgefangen. Darstellung.

$$\textbf{Dimethylamin:}\ C_2H_7N = \left.\begin{matrix}CH_3'\\CH_3'\\H\end{matrix}\right\}N$$

entsteht bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Methylamin. Schematisch: Dimethylamin.

$$\left.\begin{matrix}CH_3'\\J\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}CH_3'\\H\\H\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}CH_3'\\CH_3'\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}H\\J\end{matrix}\right\}$$

Jodmethyl — Methylamin — Dimethylamin — Jodwasserstoffsäure

In Wirklichkeit verläuft aber die Reaction dabei nicht so glatt, sondern es werden dabei Nebenproducte gebildet. Vortheilhafter erhält man es durch Einwirkung von Kalk auf schwefligsaures Aldehyd-Ammoniak, oder durch Erhitzen des letzteren für sich auf 150° bis 160° C. im zugeschmolzenen Rohre.

Das Dimethylamin ist dem Methylamin sehr ähnlich. Es ist über + 8° gasförmig, bei dieser Temperatur und darunter aber flüssig, brennbar, und besitzt einen äusserst starken ammoniakalischen Geruch.

Das salzsaure Salz ist ebenfalls zerfliesslich; das Dimethylaminplatinchlorid gelb und in Wasser schwer löslich.

Trimethylamin: $C_3H_9N = \left.\begin{matrix}CH_3'\\CH_3'\\CH_3'\end{matrix}\right\}N$

bildet sich bei der Behandlung von Dimethylamin mit Jodmethyl:

$$\left.\begin{matrix}CH_3'\\J\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}CH_3'\\CH_3'\\H\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}CH_3'\\CH_3'\\CH_3'\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}H\\J\end{matrix}\right\}$$

Jodmethyl Dimethyl-amin Trimethyl-amin Jodwasser-stoff

aber auch auf mehrfach andere Weise (s. unten).

Trimethyl-amin.

Farbloses, nach Häringslake riechendes, in Wasser leicht lösliches Gas von stark alkalischer Reaction. Die wässerige Lösung schmeckt bitterlich, bläut geröthetes Lackmus und besitzt den Geruch des Gases.

Das Trimethylamin bildet mit Säuren leicht lösliche Salze. Das salzsaure Trimethylamin ist zerfliesslich, löslich in Alkohol, und giebt mit Platinchlorid gelbes Trimethylaminplatinchlorid. Wird eine wässerige Lösung von schwefelsaurem Trimethylamin mit einer Lösung von schwefelsaurer Thonerde vermischt, so bildet sich ein dem Ammoniak-Alaun entsprechender Trimethylamin-Alaun in grossen, dem gewöhnlichen Alaun ähnlichen octaëdrischen Krystallen.

Trimethyl-amin-Alaun.

Vorkommen.

Das Trimethylamin findet sich in grosser Menge in der sogenannten Häringslake, es wurde ausserdem im Kraute von *Chenopodium Vulvaria*, den Blüthen von *Crataegus oxyacantha*, *Crataegus monogyna*, *Pyrus communis* und *Sorbus aucuparia*, in *Secale cornutum*, im Knochenöl, Steinkohlentheeröl, im Spiritus alter anatomischer Präparate, im Menschenharn und im Kalbsblute nachgewiesen. Bei *Crataegus oxyacantha* und *Chenopodium Vulvaria* dunstet das Trimethylamin beständig von dem Blüthenboden und den Blättern dieser Pflanzen ab. Auch unter den Destillationsproducten des Guano, im Safte der Runkelrübenblätter und in gefaulter Hefe hat man es nachgewiesen.

Darstellung.

Aus der Lake gesalzener Häringe gewinnt man das Trimethylamin, indem man dieselbe mit Aetzkali der Destillation unterwirft, das mit Salzsäure neutralisirte Destillat im Wasserbade abdampft, den Rückstand mit Weingeist von 90 Proc. behandelt, der viel Salmiak ungelöst lässt, den weingeistigen Auszug verdampft und mit Aetzkali in einer Retorte erhitzt. Das übergehende Trimethylamin lässt man von Wasser absorbiren.

6. *Ueberführung des Trimethylamins in die Methylammoniumbase.*

Behandelt man Trimethylamin mit Jodmethyl, oder lässt man Ammoniak auf überschüssiges Jodmethyl einwirken, so treten die Moleküle des Trimethylamins und Jodmethyls zu einer theoretisch sehr interessanten Verbindung zusammen:

Tetramethylium-Jodid: $(CH_3)_4NJ$. Tetramethyliumjodid.

$$\left.\begin{matrix} CH_3' \\ CH_3' \\ CH_3' \end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix} CH_3' \\ J \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} CH_3' \\ CH_3' \\ CH_3' \\ CH_3' \\ J \end{matrix}\right\} N$$

Trimethylamin Jodmethyl Tetramethyliumjodid

welches als Jodammonium betrachtet werden kann, in welchem die 4 Atome Wasserstoff durch 4 Methyle ersetzt sind.

In Wasser schwierig, in Alkohol und Aether kaum lösliche Krystalle.

Behandelt man Tetramethyliumjodid mit Silberoxyd, so wird Jodsilber abgeschieden und es entsteht

Tetramethyliumoxydhydrat: $(CH_3)_4NOH$,

nach der Formelgleichung

$$(CH_3)_4NJ + AgOH = (CH_3)_4NOH + AgJ.$$

Tetramethyliumoxydhydrat. Diese Verbindung: Ammoniumoxydhydrat, in welchem der Wasserstoff des Ammoniums durch Methyl ersetzt ist, stellt eine zerfliessliche weisse, stark alkalisch reagirende, bitter und zugleich kaustisch schmeckende Krystallmasse dar, welche an der Luft begierig Wasser und Kohlensäure anzieht und nichtflüchtig ist. Beim Erhitzen zersetzt sie sich unter Bildung von Trimethylamin. Das Tetramethyliumjodid besitzt ferner die merkwürdige Eigenschaft, sich noch mit 2, resp. 5 Atomen Jod zu Tetramethyliumtri- und -pentajodid zu vereinigen.

7. *Uebertragung des Methyls in das Molekül des Phosphorwasserstoffs.*

Allgemeine Betrachtungen über die Phosphorbasen. Phosphorbasen des Methyls. Durch die Einwirkung von Jodphosphonium (HP_4J) auf Jodmethyl bei Gegenwart von Zinkoxyd, von Phosphorcalcium auf Chlormethyl, und ebenso durch die Einwirkung von Phosphorchlorür auf Zinkmethyl bilden sich in hohem Grade interessante flüchtige phosphorhaltige Körper, welche die schlagendsten Analogien mit den Ammoniak- und Ammoniumbasen darbieten, und sich auf Phosphorwasserstoff und Phosphoniumhydroxyd als ihre Muttersubstanzen ebenso ungezwungen beziehen lassen, wie die Amin- und Ammoniumbasen auf Ammoniak und Ammoniumhydroxyd. Die Existenz dieser Verbindungen ist gerade deshalb so wichtig, weil dadurch der Parallelismus der Verbindungen des Phosphors und des Stickstoffs in einer früher nicht geahnten Weise beleuchtet wird.

Methylphosphin: $CH_5P = \left.\begin{matrix} CH_3' \\ H \\ H \end{matrix}\right\} P$

Methylphosphin. erhält man bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Jodphosphonium bei

Gegenwart von Zinkoxyd in höherer Temperatur und im zugeschmolzenen Rohre nach der Formelgleichung:

$$2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}P,HJ\right)+2\left(\left.\begin{matrix}CH_3'\\J\end{matrix}\right\}\right)+Zn''O=2\left(\left.\begin{matrix}CH_3'\\H\\H\end{matrix}\right\}P,HJ\right)+Zn''J_2+H_2O$$

wobei zu bemerken, dass durch diese Formelgleichung die Reaction wohl schematisch ausgedrückt wird, in Wirklichkeit dieselbe aber nicht so glatt verläuft, indem gleichzeitig Dimethylphosphin gebildet wird, und beide Phosphine nach Beendigung der Reaction an Jodzink gebunden sind. Durch Wasser zerfällt die Verbindung der Methylphosphine in Jodwasserstoff und die freien Basen.

Farbloses, durchsichtiges Gas von abscheulichem Geruche; durch Druck und Abkühlung zu einer bei — 14° C. siedenden Flüssigkeit verdichtbar. Wenig löslich in Wasser, etwas mehr in Alkohol, leicht in erkältetem Aether. An der Luft schon bei gelindem Erwärmen entzündlich. Durch Chlor, Brom und Salpetersäure unter Entflammung zersetzt.

Bildet mit Säuren wohlcharakterisirte Salze, welche aber schon durch Wasser zersetzt werden. Die Salze bleichen Pflanzenfarben wie Chlor. Sie sind krystallisirbar.

Dimethylphosphin.

Dimethylphosphin: $C_2H_7P = \left.\begin{matrix}CH_3'\\CH_3'\\H\end{matrix}\right\}P$

bildet sich bei obiger Reaction neben Methylphosphin und bleibt auf Zusatz von Wasser in Verbindung mit Jodzink zurück. Seine Bildung erfolgt schematisch, nach der Formelgleichung:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}P,HJ+2\left(\left.\begin{matrix}CH_3'\\J\end{matrix}\right\}\right)+Zn''O=\left.\begin{matrix}CH_3'\\CH_3'\\H\end{matrix}\right\}P,HJ+Zn''J_2+H_2O$$

Die so erhaltene Verbindung liefert, mit Alkalien zersetzt, das freie Dimethylphosphin als eine farblose, durchsichtige Flüssigkeit, leichter als Wasser, unlöslich darin, bei + 25° siedend. Entzündet sich, an die Luft gebracht, mit leuchtender Flamme. Verbindet sich mit Säuren zu Salzen; das salzsaure Salz giebt mit Platinchlorid ein krystallisirendes Doppelsalz.

Trimethylphosphin: $C_3H_9P = \left.\begin{matrix}CH_3'\\CH_3'\\CH_3'\end{matrix}\right\}P.$

Trimethylphosphin.

Diese dem Trimethylamin völlig analoge Base erhält man bei der Einwirkung von Phosphorchlorür auf die weiter unten zu beschreibende Zinkverbindung des Methyls: auf Methylzink nach der Gleichung:

$$3\left(Zn''\left\{\begin{matrix}CH_3'\\CH_3'\end{matrix}\right.\right)+2PCl_3=2\left(\left.\begin{matrix}CH_3'\\CH_3'\\CH_3'\end{matrix}\right\}P\right)+3(Zn''Cl_2)$$

3 Mol. Zinkmethyl — 2 Mol. Phosphorchlorür — 2 Mol. Trimethylphosphin — 3 Mol. Chlorzink

als eine farblose, durchsichtige, leicht bewegliche Flüssigkeit, das Licht

stark brechend, von unerträglichem Geruch, in Wasser unlöslich und darauf schwimmend. Ihr Siedepunkt liegt zwischen 40° bis 42° C. An der Luft raucht sie und entzündet sich leicht. Bei der Destillation des Trimethylphosphins bekleiden sich die Wände der Retorte mit Krystallen, welche aus Trimethylphosphinoxyd bestehen.

Obwohl ohne alkalische Reaction, ist das Trimethylphosphin in seinem Verhalten zu Säuren doch als eine starke Base charakterisirt. Mit Säuren verbindet es sich unter starker Wärmeentwickelung zu krystallisirbaren Salzen.

Das chlorwasserstoffsaure Trimethylphosphin, C_3H_9P, HCl, giebt mit Platinchlorid eine orangegelbe Doppelverbindung von Trimethylphosphin-Platinchlorid: $2(C_3H_9P, HCl), PtCl_4$.

Trimethylphosphin verhält sich wie ein ungesättigtes Molekül, wie ein zweiwerthiges Radical, es vermag nämlich noch 1 Atom zweiwerthiger Elemente, wie Sauerstoff oder Schwefel, oder 2 Atome einwerthiger Elemente, wie Chlor, Brom etc. aufzunehmen, und liefert so die gesättigten Moleküle:

$P(CH_3')_3O'' =$ Trimethylphosphinoxyd
$P(CH_3')_3S'' =$ Trimethylphosphinsulfid
$P(CH_3')_3Se'' =$ Trimethylphosphinselenid
$P(CH_3')_3Cl_2 =$ Trimethylphosphinchlorid

In diesen Verbindungen verhält sich demnach der Phosphor als entschieden fünfwerthiges Element.

Tetramethylphosphoniumhydroxyd: $(CH_3)_4POH$.
(Phosphormethyliumoxydhydrat)

Behandelt man Trimethylphosphin mit Jodmethyl, so verhält es sich ganz analog dem Trimethylamin; je 1 Mol. Trimethylamin und 1 Mol. Jodmethyl addiren sich zu Tetramethylphosphoniumhydroxyd.
Tetramethylphosphoniumjodid: $(CH_3)_4PJ$, welches mit Silberoxyd behandelt, nach der Gleichung:

$$(CH_3)_4PJ + AgOH = AgJ + (CH_3)_4POH$$

das Hydroxyd liefert. Sehr stark kaustische, zerfliessliche Masse von dem Charakter der Kalilauge. Verbindet sich mit Säuren, mit Platin- und Goldchlorid. Zersetzt sich beim Erhitzen in Trimethylphosphinoxyd und Grubengas:

$$(CH_3)_4POH = P(CH_3)_3O + \overset{\circ}{C}H_4$$

Auch ein dem flüssigen Phosphorwasserstoff PH_2 correspondirendes Phosphodimethyl $P(CH_3)_2$, typisch $\begin{matrix}P\\P\end{matrix}\left\{\begin{matrix}(CH_3)_2\\(CH_3)_2\end{matrix}\right\}$ ist dargestellt. Es ist eine selbstentzündliche Flüssigkeit und verhält sich dem Kakodyl (s. unten) ähnlich.

8. *Sulfonsäuren des Methyls.*

Methylsulfonsäure: $CH_4SO_3 = CH_3.SO_3H$.
(Methyldithionsäure)

Methylsulfonsäure.

Man erhält diese Säure am einfachsten, indem man Jodmethyl auf schwefligsaures Kalium einwirken lässt, eine Reaction, welche überhaupt zur Darstellung zahlreicher Sulfonsäuren geführt hat:

$$\left.\begin{matrix}CH_3'\\J\end{matrix}\right\} + K_2SO_3 = CH_3.SO_3K + \left.\begin{matrix}J\\K\end{matrix}\right\}$$

Jodmethyl Schwefligs. Kalium Methylsulfons. Kalium Jodkalium

Dickflüssiges, farb- und geruchloses, stark saures Liquidum, sich erst beim Erhitzen auf 130° zersetzend. Liefert in Wasser lösliche und meist gut krystallisirende Salze.

Diese Säure entsteht auch bei der Oxydation des Methylmercaptans mittelst Salpetersäure, und bei der Einwirkung von Wasserstoff *in statu nascendi* auf die gechlorten Methylsulfonsäuren, die aus rein anorganischen Stoffen: aus Schwefelkohlenstoff und feuchtem Chlorgas unter Mitwirkung von Kali gebildet werden.

Methylschweflige Säure.

Methylschweflige Säure: $CH_4SO_2 = CH_3.SO_2H$,
(Methylodithionsäure)

bildet sich als Zinksalz beim Einleiten von trockener schwefliger Säure in eine abgekühlte ätherische Lösung von Zinkmethyl nach der Gleichung:

$$Zn''\left.\begin{matrix}CH_3'\\CH_3'\end{matrix}\right\} + 2SO_2 = \left.\begin{matrix}CH_3'SO_2\\Zn''\\CH_3'SO_2\end{matrix}\right\}.$$

Die freie Säure ist eine sehr unbeständige Verbindung. Ihre wässerige Lösung schmeckt und reagirt stark sauer; zersetzt sich aber selbst in verdünnter Lösung unter Abscheidung von Schwefel. Ihre Salze sind beständig, in Wasser löslich und krystallisirbar.

9. *Organometalle des Methyls.*

Organometalle des Methyls.

Zu diesen rechnen wir, ausser den Verbindungen des Methyls mit den eigentlichen Metallen auch jene mit Arsen, Antimon, Bor, Tellur und Silicium. Das die Organometalle Kennzeichnende wurde bereits S. 80 auseinandergesetzt. Wir geben in Nachstehendem eine Uebersicht der äusserst zahlreichen derartigen Verbindungen des Methyls und beschreiben näher nur die wichtigeren und genauer studirten. Der allgemeinste Weg zur Darstellung der Organometalle überhaupt ist der, auf die Jodverbindungen der Alkoholradicale, die Legirungen der betreffenden Metalle mit Kalium und Natrium, oder die Chloride der betreffen-

den Metalle auf die Zinkverbindungen der Alkoholradicale einwirken zu lassen.

Natriummethyl: $Na'CH_3'$; bei der Einwirkung von Natrium auf in Aether gelöstes Zinkmethyl entstehend. Noch nicht rein erhalten. Natrium-methyl.

Zinkmethyl: $Zn''(CH_3')_2$. Farblose Flüssigkeit von durchdringend widerlichem Geruch, sich an der Luft von selbst unter Bildung von wolligem Zinkoxyd entzündend. Seine Dämpfe sind giftig. Zinkmethyl.

Zerlegt sich, in Berührung mit Wasser, mit grosser Heftigkeit in Zinkoxyd und Sumpfgas:

$$Zn''(CH_3)_2 + H_2O = ZnO + 2(CH_4),$$

und verhält sich, wie seine Zusammensetzung voraussetzen lässt, als ein gesättigtes Molekül.

Man stellt das Zinkmethyl dar, indem man Jodmethyl mit metallischem Zink im zugeschmolzenen Glasrohre längere Zeit auf 130° erhitzt. Hierbei bildet sich zuerst die nichtflüchtige Verbindung $Zn''\begin{cases}CH_3' \\ J\end{cases}$, welche bei stärkerem Erhitzen in Jodzink und Zinkmethyl zerfällt:

$$2(ZnCH_3J) = ZnJ_2 + Zn(CH_3)_2.$$

Mercuromethyl: $Hg''CH_3'$, ist ein einwerthiges Radical und verbindet sich mit Chlor und Jod zu den Verbindungen $HgCH_3Cl$ und $HgCH_3J$. Mercurodimethyl: $Hg''(CH_3')_2$; eine farblose, bei 95° siedende Flüssigkeit vom Charakter eines gesättigten Moleküls. Mercuro-methyl.

Magnesiummethyl: $Mg''(CH_3')_2$. Leicht bewegliche, durchdringend riechende selbstentzündliche Flüssigkeit. Zerfällt mit Wasser in Sumpfgas und Magnesia. Magnesium-methyl.

Arsenmethyle.

Die Theorie betrachtet die Elemente Stickstoff, Phosphor, Arsen und Antimon als dreiwerthig, indem sie die Werthigkeit derselben an ihren Wasserstoffverbindungen, H_3N, H_3P, H_3As und H_3Sb misst. Wir haben aber schon beim Stickstoff und beim Phosphor gesehen, dass diese Elemente in vielen Fällen entschieden fünfwerthig fungiren, so im Chlorammonium und Jodphosphonium, im Tetramethyliumjodid und im Tetramethylphosphoniumjodid etc. All dies gilt auch für Arsen und Antimon. Arsen-methyle.

Die Verbindungen dieser Elemente mit Methyl entsprechen entweder dem Sättigungsverhältnisse AsR_3' oder AsR_5'.

Arsenmonomethyl: $As(CH_3')$ ist im freien Zustande nicht bekannt. Die Formeln seiner bisher dargestellten Verbindungen sind: Arsenmono-methyl.

Arsenmonomethylbichlorid . . .	$As(CH_3')Cl_2$	Sättigungsverhältniss AsR_3'
Arsenmonomethyloxyd	$As(CH_3')O''$	
Arsenmonomethylsulfid	$As(CH_3')S''$	
Arsenmonomethyltetrachlorid .	$As(CH_3')Cl_4$	Sättigungsverhältniss AsR_5'
Arsenmonomethylsäure	$As(CH_3')O_3''$	

Arsendimethyl.

Arsendimethyl. Kakodyl: $As(CH_3')_2$. Findet sich in der, unter dem Namen Cadet's rauchende Flüssigkeit oder Alkarsin bekannten Flüssigkeit, welche bei trockener Destillation von essigsauren Alkalien mit arseniger Säure erhalten wird.

Wasserhelle, höchst ekelhaft riechende Flüssigkeit, bei 170° C. siedend. Bei — 5° C. wird es fest und bildet dann quadratische glänzende Prismen. An der Luft raucht es und entzündet sich von selbst unter Verbreitung dicker weisser Dämpfe. Auch in Chlorgas entzündet es sich. Es ist schwerer als Wasser und darin wenig löslich, in Alkohol und Aether aber ist es leicht löslich. In hoher Temperatur zerfällt es in metallisches Arsen, Grubengas und Aethylen: $2[As(CH_3')_2] = 2As + 2CH_4 + C_2H_4$.

Darstellung.

Reines Arsendimethyl erhält man durch längeres Erhitzen seines Bichlorides mit Zinkspähnen in einer Atmosphäre von Kohlensäure. Das sich dabei bildende Chlorzink wird durch Kochen mit Wasser aus der erstarrten Masse ausgezogen, und das sich abscheidende Kakodyl über Aetzkalk getrocknet, in einer Kohlensäure-Atmosphäre destillirt und durch Rectification gereinigt. Auch bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Arsennatrium wird es gebildet.

Kakodyl verhält sich bald wie ein einwerthiges (gegenüber dem Sättigungsverhältnisse AsR_3') bald wie ein dreiwerthiges Radical (gegenüber dem Sättigungsverhältnisse AsR_5'). Seine wichtigeren Verbindungen sind:

Eigenschaften der wichtigeren Kakodylverbindungen.

Kakodyloxyd: $\begin{matrix} As(CH_3)_2 \\ As(CH_3)_2 \end{matrix} > O$, bildet sich durch Oxydation des Kakodyls bei langsamem Luftzutritt, durch Reduction der Kakodylsäure mittelst phosphoriger Säure, und bei der Destillation arseniger Säure mit essigsaurem Kalium (Alkarsin). Die letztere Reaction, welche den Ausgangspunkt für die Darstellung der Kakodylverbindungen bildet, erfolgt nach der Gleichung:

$$4(C_2H_3KO_2) + As_2O_3 = As_2(CH_3)_4O + 2(K_2CO_3) + 2CO_2$$

4 Mol. Essigsaures Kalium, Arsenige Säure, Kakodyloxyd, 2 Mol. Kohlensaures Kalium

Es ist eine höchst giftige, stinkende, schwere, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit, die an der Luft von selbst unter Entwickelung starker Dämpfe verbrennt, bei 150° C. siedet, bei — 23° C. krystallinisch erstarrt. Verbindet sich mit Säuren und mit Basen.

Kakodylsulfid: $\begin{matrix} As(CH_3)_2 \\ As(CH_3)_2 \end{matrix} > S$. Durch Destillation von Kakodylchlorür mit Kaliumsulfhydrat dargestellt, farblose, widerlich riechende Flüssigkeit, in Alkohol und Aether leicht löslich.

Kakodylchlorür: $As(CH_3)_2Cl$, farblose, in Wasser untersinkende Flüssigkeit von durchdringend reizendem Geruch.

Kakodylchlorid: $As(CH_3)_2Cl_3$. Farblose Krystalle bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Kakodylsäure sich bildend.

Kakodylsäure: $As(CH_3)_2O.OH$, erhält man am besten durch Oxydation von unter Wasser befindlichem Kakodyloxyd mit Quecksilberoxyd, welch letzteres dabei zu Metall reducirt wird. Die Kakodylsäure krystallisirt in grossen, farblosen Prismen, schmeckt und reagirt sauer und ist geruchlos. Sie ist nicht giftig, in Wasser und Alkohol löslich. Verbindet sich mit Basen zu wohlcharakterisirten Salzen.

Arsentrimethyl.

Arsentrimethyl: (Trimethylarsin) $C_3H_9As = \left.\begin{matrix} CH_3{}' \\ CH_3{}' \\ CH_3{}' \end{matrix}\right\} As.$ Farblose, leicht bewegliche flüchtige Flüssigkeit, sich direct mit Sauerstoff, Brom, Jod, Schwefel etc. verbindend, nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether löslich. Dieser Körper entsteht bei der Destillation von Arsenmethyliumjodid, und bei der Einwirkung von Zinkmethyl auf Chlorarsen:

Seine leicht krystallisirenden Verbindungen sind:

Trimethylarsinoxyd . . .	$As(CH_3{}')_3O''$	Sättigungsverhältniss $AsR_5{}'$
Trimethylarsinsulfid . .	$As(CH_3{}')_3S''$	
Trimethylarsinjodid . .	$As(CH_3{}')_3J_2$	
Trimethylarsinbromid . .	$As(CH_3{}')_3Br_2$	

Behandelt man Trimethylarsin mit Jodmethyl, so addiren sich beide Moleküle zu Tetramethylarsoniumjodid: $(CH_3{}')_4AsJ$, farblose Krystalle; mit Silberoxyd behandelt liefert es nach der Formelgleichung: $(CH_3{}')_4AsJ + AgHO = (CH_3{}')_4AsOH + AgJ$

Tetramethylarsoniumhydroxyd.

Tetramethylarsoniumhydroxyd: $(CH_3{}')_4AsOH$. Starke, den kaustischen Alkalien vergleichbare ätzende Base, in leicht zerfliesslichen Tafeln krystallisirend.

Eine Betrachtung der Verbindungen des Methyls mit Arsen lehrt, dass je mehr die Anzahl der Methyle in selben zunimmt, desto elektropositiver dieselben werden. So ist die Arsenmonomethylsäure eine starke zweibasische Säure, die Arsendimethylsäure eine schwächere einbasische Säure, Trimethylarsinoxyd ein indifferentes Oxyd, Tetramethylarsoniumhydroxyd eine starke, den kaustischen Alkalien vergleichbare Base.

Trimethylstibin.

Trimethylstibin: (Antimontrimethyl) C_3H_9Sb oder $\left.\begin{matrix} CH_3{}' \\ CH_3{}' \\ CH_3{}' \end{matrix}\right\} Sb.$ Farblose, schwere Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, an der Luft rauchend, sich von selbst entzündend und mit weisser Flamme unter Abscheidung von Antimon verbrennend. In Wasser unlöslich, in Alkohol schwer, in Aether leicht löslich.

Man erhält es, indem man wasserfreies Jodmethyl mit einem Gemenge von Antimonkalium und Quarzsand aus einem kleinen Kolben destillirt. Es tritt eine heftige Reaction ein, in Folge deren das überschüssige Jodmethyl sich verflüchtigt. Bei stärkerem Erhitzen destillirt das Trimethylstibin über. Die Zusammensetzung seiner Verbindungen ergiebt sich aus folgendem Schema:

Verbindungen des Trimethylstibins.

Trimethylstibinoxyd	$Sb(CH_3')_3$, O''	Sättigungsverhältniss $Sb R_5'$
Trimethylstibinsulfid . . .	$Sb(CH_3')_3$, S''	
Trimethylstibinchlorid . . .	$Sb(CH_3')_3$, Cl_2	
Trimethylstibinjodid	$Sb(CH_3')_3$, J_2	
Trimethylstibinbromid . . .	$Sb(CH_3')_3$, Br_2	

Das Trimethylstibinoxyd ist eine wohlausgesprochene, mit Säuren Salze bildende zweisäurige Base.

Behandelt man Trimethylstibin mit Jodmethyl, so entsteht durch Addition nach der uns bereits bekannten Reaction:

Tetramethylstiboniumjodid: $(CH_3')_4 SbJ$, welches grosse tafelförmige, in Wasser und Weingeist lösliche Krystalle von salzig-bitterem Geschmack darstellt. Behandelt man das Jodid mit Silberoxyd, so liefert es nach der bekannten Reaction:

Stibmethyliumoxydhydrat.

Tetramethylstiboniumhydroxyd (Stibmethyliumoxydhydrat), $(CH_3')_4 SbOH$. Dasselbe stellt eine krystallinische in Wasser leicht lösliche Masse dar, die sich den kaustischen Alkalien in allen Beziehungen ähnlich verhält. Es ist ätzend, die Haut schlüpfrig machend, an der Luft unter Kohlensäureabsorption zerfliessend, nur bei vorsichtigem Erhitzen flüchtig. Es reagirt stark alkalisch, verbindet sich mit Säuren zu Salzen und treibt das Ammoniak aus seinen Salzen aus.

Stibmethyliumoxydsalze.

Die Stibmethyliumoxydsalze haben eine so grosse Aehnlichkeit mit den Kalium- und Ammoniumoxydsalzen, dass es auf nassem Wege nicht leicht ist, sie von einander zu unterscheiden. Sie sind leicht löslich in Wasser, schmecken bitter, und zersetzen sich erst über 140° C. erhitzt. Sie stossen dann einen weissen Dampf aus, der sich an der Luft entzündet. Das kohlensaure Salz ist zerfliesslich. Kali und Natron scheiden aus allen Salzen Stibmethyliumoxydhydrat aus, das einem in Salzsäure getauchten Glasstabe genähert, weisse Nebel bildet. In den Stibmethyliumverbindungen wird das Antimon durch die gewöhnlichen Reagentien nicht angezeigt, auch wirken sie weder giftig noch brechenerregend.

Zinnmethyle.

Zinnmethyle. Stannmethyle. Dieselben entsprechen dem Zinnchlorür: $SnCl_2$, und Zinnchloride, $SnCl_4$. Es sind folgende, isolirt, oder in ihren Verbindungen bekannt:

Stanndimethyl	$Sn^{IV}(CH_3')_2$
Stanntrimethyl	$Sn^{IV}(CH_3')_3$
Stanntetramethyl . . .	$Sn^{IV}(CH_3')_4$

Von diesen Verbindungen verhalten sich die beiden ersten als wahre Radicale, und zwar Stanndimethyl als zweiwerthiges, Stanntrimethyl als einwerthiges Radical. Stanntetramethyl dagegen, als dem äussersten Sättigungsverhältniss entsprechend, stellt ein gesättigtes Molekül dar.

Man erhält die Stannmethyle bei der Einwirkung von Zinn auf Jodmethyl in höherer Temperatur, oder unter Mitwirkung des Sonnenlichts. Stanntetramethyl erhält man durch Einwirkung von Zinnchlorid auf Methylzink. Es sind ölige, leicht zersetzbare Flüssigkeiten; die Verbindungen der ungesättigten Stannmethyle zum Theil krystallisirbar.

Tellurmethyl: $Te(CH_3')_2$. Man erhält diese Verbindung durch Destillation von Tellurkalium mit methylschwefelsaurem Kalium als ein blassgelbes, leicht bewegliches, mit Wasser nicht mischbares, höchst unangenehm riechendes Liquidum von 82° C. Siedepunkt. Es verhält sich nicht wie ein gesättigtes Molekül, sondern wie ein wahres Radical und zwar als ein zweiwerthiges Radical, denn es liefert die Verbindungen Tellurmethyl.

$$Te(CH_3')_2Cl_2,\ Te(CH_3')_2O,\ Te(CH_3')_2Br_2 \text{ u. a. m.}$$

Ganz ähnlich verhält sich das **Selenmethyl:** $Se(CH_3')_2$. Wir haben aber Selen und Tellur im ersten Bande dieses Werkes als ausgesprochen zweiwerthige Elemente kennen gelernt. Aus dem Verhalten obiger Verbindungen folgt aber unwiderleglich, dass so wie bei Phosphor, Arsen und Antimon, auch bei Tellur und Selen gewissermaassen zwei Sättigungsverhältnisse bestehen, oder mit anderen Worten, dass diese Elemente bald zwei- und bald vierwerthig auftreten. Selenmethyl.

Schliesslich erwähnen wir noch das Siliciummethyl $Si(CH_3')_4$ (dem Siliciumchlorid entsprechend), Bortrimethyl, $Bo(CH_3')_3$, und die Methyle des Bleies, $Pb(CH_3')_3$ und $Pb(CH_3')_4$, welche aber nur sehr unvollkommen gekannt sind. Nach dem Charakter dieser Verbindungen erscheint auch das Blei vierwerthig, während es in seinen gewöhnlichen Verbindungen zweiwerthig fungirt.

Gechlorte Derivate der Methylreihe.

Durch Vertretung eines Wasserstoffatoms im Grubengase durch Chlor entsteht Methylchlorid, durch Vertretung zweier Wasserstoffatome durch Chlor das Chlorid des zweiwerthigen Radicals Methylen, durch Vertretung 3 H-Atome durch Chlor Chloroform, während die Substitution sämmtlicher Wasserstoffatome im Grubengase Chlorkohlenstoff liefert: Gechlorte Grubengas-derivate.

$$C\begin{cases}H\\H\\H\\H\end{cases}\quad C\begin{cases}Cl\\H\\H\\H\end{cases}\quad C\begin{cases}Cl\\Cl\\H\\H\end{cases}\quad C\begin{cases}Cl\\Cl\\Cl\\H\end{cases}\quad C\begin{cases}Cl\\Cl\\Cl\\Cl\end{cases}$$

Grubengas Methylchlorid Methylenchlorid Chloroform Chlorkohlenst.

Chloroform kann als die Chlorverbindung des dreiwerthigen Radicals CH''' (Methenyl, Methen) betrachtet werden, demnach als $\left.\begin{matrix}CH'''\\Cl_3\end{matrix}\right\}$; man kann es aber seinen Bildungsweisen nach auch als zweifach-gechlortes Methylchlorid ansehen und von diesem Standpunkt seine Formel $\left.\begin{matrix}CHCl_2'\\Cl\end{matrix}\right\}$ schreiben. Wegen seiner nahen Beziehung zur Methylreihe handeln wir es bei diesen ab.

Chloroform.

$$CHCl_3$$

Farbloses, eigenthümlich süsslich ätherisch riechendes, brennend schmeckendes öliges Liquidum von 1,48 specif. Gewicht und 61° C. Siede- Chloroform.

7*

punkt. Mit Wasser nicht mischbar, nur schwer entzündlich, vermittelst eines Dochtes aber mit grüngesäumter Flamme brennend; Wasser nimmt davon einen süssen Geschmack an, Alkohol und Aether lösen es leicht auf, in concentrirter Schwefelsäure ist es unlöslich. Seine Dampfdichte ist 4,199.

Physiologische Wirkungen des Chloroforms und Anwendung desselben in der Medicin.

Eingeathmet ruft es, bald mehr bald minder rasch, einen Zustand von Gefühl- und Bewusstlosigkeit hervor, der so vollständig ist, dass die schwersten chirurgischen und geburtshülflichen Operationen an auf diesem Wege anästhesirten Individuen ausgeführt werden können, ohne dass dieselben sich dessen durch Schmerz bewusst werden. Auch äusserlich applicirt wirkt es schmerzstillend. Es wird daher in der Chirurgie und Medicin angewendet. In ersterer, um Patienten vor der Ausführung blutiger und schmerzhafter Operationen durch Einathmen seiner Dämpfe gefühl- und bewusstlos zu machen: sie zu chloroformiren, in letzterer als äusserliches schmerzstillendes Mittel.

Lösungsvermögen des Chloroforms.

Das Chloroform löst Jod (mit Purpurfarbe), Schwefel, Phosphor und viele organische Stoffe, wie Fette, Harze und vorzüglich gut Kautschuk auf. Durch Chlorgas verwandelt es sich in Chlorkohlenstoff und Salzsäure: $CHCl_3 + 2Cl = CCl_4 + HCl$; durch weingeistige Kalilösung geht es in der Wärme in ameisensaures Kalium und Chlorkalium über:

$$\underset{\text{Chloroform}}{CHCl_3} + 2K_2O = \underset{\text{Ameisensaures Kalium}}{CHKO_2} + 3KCl$$

Beim Erhitzen mit Ammoniak auf 180° liefert es Cyanammonium und Salmiak. Bei Gegenwart von Kalihydrat findet diese Zersetzung schon bei 100° statt. Rauchende Salpetersäure verwandelt es in Chlorpikrin, $C(NO_2)Cl_3$. In der Rothglühhitze wird es in Salzsäure, Chlor und andere Producte zersetzt.

Bildung und Darstellung.

Das Chloroform entsteht bei der Einwirkung von Chlorgas auf Chlormethyl: ausserdem aber bildet es sich auch bei der Einwirkung des Chlors auf Grubengas, bei der Destillation von Methylalkohol, Aethylalkohol, essigsaurem Kalium, Aceton und gewissen ätherischen Oelen mit Chlorkalk, bei der Behandlung der Trichloressigsäure mit Kali oder Ammoniak, bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Jodoform, und bei mehreren anderen chemischen Umsetzungen. Die bequemste Art seiner Darstellung ist folgende:

Ein Gemenge von 3 Thln. Weingeist, 100 Thln. Wasser und 50 Thln. Chlorkalk wird aus einer kupfernen Destillirblase der Destillation unterworfen. So wie die Destillation beginnt, entfernt man, um Uebersteigen zu verhüten, das Feuer, welches durch die Selbsterwärmung des Gemisches überflüssig wird. Das Destillat bildet zwei Schichten. Die untere, das Chloroform enthaltende, wäscht man mit Wasser, dann mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium, entwässert dann durch Chlorcalcium, und rectificirt. Die leichtere Schicht enthält ebenfalls noch etwas Chloroform, welches durch Destillation erhalten werden kann.

Das käufliche Chloroform ist auf mannigfache Weise verunreinigt. Man erkennt reines an folgenden Charakteren: Reines Chloroform fällt in Wasser zu Boden, ohne dasselbe zu trüben, ist neutral gegen Pflanzenfarben, reducirt aus einem Gemisch von chromsaurem Kalium und Schwefelsäure kein Chromoxyd, wird durch Kali und concentrirte Schwefelsäure nicht gebräunt, durch salpetersaures Silber nicht gefällt, darf endlich mit weingeistiger Kalilösung erhitzt, kein brennbares Gas unter plötzlicher Wärmeentwickelung liefern. Prüfung auf seine Reinheit.

In der Technik wird das Chloroform namentlich zur Auflösung gewisser Harze angewendet.

Bromoform, $CHBr_3$, bei gleichzeitiger Einwirkung von Aetzkali und Brom auf Methylalkohol (auch Aethylalkohol und Aceton) gebildet, ist eine dem Chloroform vielfach ähnliche Flüssigkeit. Bromoform und Jodoform.

Jodoform bildet sich bei der Einwirkung von Aetzkali und Jod auf Weingeist, Aldehyd, Aceton, und sehr viele andere organische Verbindungen; es krystallisirt in gelben, perlmutterglänzenden, safranähnlich riechenden Krystallen. Unlöslich in Wasser, leicht schmelzbar, und stärker erhitzt, zum Theil unzersetzt sublimirend.

Zu den substituirten Methylderivaten können noch gezählt werden: Weitere substituirte Methylderivate.

$$C\begin{cases}H\\NO_2\\NO_2\\NO_2\end{cases}\qquad C\begin{cases}NO_2\\NO_2\\NO_2\\NO_2\end{cases}\qquad C\begin{cases}Cl\\Cl\\Cl\\NO_2\end{cases}\qquad C\begin{cases}Br\\Br\\Br\\NO_2\end{cases}$$

Trinitroform — Tetranitroform — Trichlornitroform, Chlorpikrin — Tribromnitroform, Brompikrin

Chlorpikrin ist ein bei 112° siedendes Oel von 1,66 specif. Gew. und eigenthümlichem Geruch. Es bildet sich auf mehrfache Weise. Am kenntlichsten bei der Einwirkung von Chlorkalk auf Pikrinsäure (s. w. u.).

Aethylreihe.

Stammkohlenwasserstoff: C_2H_6, Dimethyl. Aethan.

Im rohen Petroleum enthalten. Entsteht beim Erhitzen von Methyljodid mit Zink im zugeschmolzenen Rohre auf 150° ($2\,CH_3J + Zn'' = ZnJ_2 + C_2H_6$). Farbloses, mit schwach leuchtender Flamme brennbares Gas. Aethan.

Radical: Aethyl: C_2H_5.

Aethylalkohol.

Syn. Alkohol, Weingeist, Aethyloxydhydrat.

C_2H_6O

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5'\\H\end{matrix}\right\}O \quad \text{oder} \quad \begin{cases}CH_3\\|\\CH_2.OH\end{cases}$$

Typenformel — Structurformel

Farblose dünne Flüssigkeit von angenehmen geistigen Geruch und brennendem Geschmack, von 0,80625 specif. Gewicht bei 0°. Siedet bei Eigenschaften.

+ 78° C. Auch durch die stärkste künstliche Kälte (— 100° C.) kann er nicht zum Gefrieren gebracht werden. Leicht entzündlich, mit blassblauer, wenig leuchtender Flamme brennend. Innerlich wirkt er als ein heftiges Gift, mit Wasser verdünnt berauschend; er ist das wirksame Princip aller berauschenden geistigen Getränke.

Zum Wasser zeigt der Aethylalkohol eine sehr grosse Anziehung. Er entzieht selbes der atmosphärischen Luft, und mischt sich damit in allen Verhältnissen. Beim Vermischen von Alkohol mit Wasser findet Erwärmung und Contraction des Gemisches statt. Mit dem Wassergehalte erhöht sich das specifische Gewicht und der Siedepunkt des Alkohols. Auch organischen Substanzen entzieht er mit grosser Begierde Wasser, hierauf beruht seine Anwendung als Conservationsmittel anatomischer Präparate, die er auch dadurch vor der Fäulniss schützt, dass er die Albuminate coagulirt.

Weingeist oder Spiritus ist ein Gemisch von Alkohol und Wasser.

Das was man im gewöhnlichen Leben Weingeist oder Spiritus heisst, ist ein Gemisch von variabeln Mengen Wasser und Aethylalkohol, zuweilen durch geringe Mengen anderer Stoffe verunreinigt. In der pharmaceutischen Praxis führen diese Gemische verschiedene Namen, je nach ihrem Gehalte an Alkohol:

Absoluter Alkohol oder Spiritus vini alkoholisatus ist wasserfreier Alkohol.

Spiritus vini rectificatissimus ein Weingeist, der 80 bis 90 Proc. Alkohol enthält.

Spiritus vini rectificatus enthält etwa 60 Proc. Alkohol.

Spiritus vini oder Branntwein enthält 20 bis 30 Proc. Alkohol.

Er ist ein sehr allgemeines Auflösungsmittel. Tincturen. Er absorbirt viele Gase.

Aehnlich dem Wasser ist der Aethylalkohol ein sehr allgemeines Auflösungsmittel für anorganische und organische Stoffe, so namentlich für Jod, Alkalien, Schwefelalkalien, Zucker, Harze, ätherische Oele, Seifen, organische Basen und mehrere Salze. Viele der alkoholischen Lösungen heilkräftig gehaltener Stoffe sind unter dem Namen Tincturen officinell. Die Auflösungen vieler Harze in Alkohol verwendet man als sogenannte Lacke zum Ueberziehen verschiedener Gegenstände. Auch für Gase besitzt er im Allgemeinen ein sehr beträchtliches Auflösungsvermögen, so namentlich für Stickstoffoxydul, ölbildendes Gas, Cyangas, Aethyl, Chlormethyl, Ammoniak, Salzsäure, Fluorbor und andere mehr.

Mit einigen Salzen vereinigt er sich chemisch in der Art, dass er gewissermaassen die Rolle des Krystallwassers spielt, so namentlich mit Chlorcalcium und salpetersaurer Magnesia. Diese Verbindungen werden

Alkoholate.

Alkoholate genannt.

Oxydation des Alkohols.

Im wasserfreien Zustande und mit wenig Wasser gemischt, zeigt der Aethylalkohol wenig Neigung, sich zu oxydiren. Mit Wasser stark verdünnt geht er aber an der Luft bald in Essigsäure durch Oxydation über:

$$\underset{\text{Alkohol}}{C_2H_6O} + 2O = \underset{\text{Essigsäure}}{C_2H_4O_2} + H_2O$$

Sehr rasch aber erfolgt die Oxydation des Alkohols, auch des concentrirten, durch Platinmohr.

Die Oxydation des verdünnten Weingeistes zu Essigsäure an der Luft ist Grund des Sauerwerdens weingeistarmer geistiger Getränke. Das Sauerwerden geistiger Getränke beruht auf der Oxydation des Alkohols zu Essigsäure.

Die Oxydation des Alkohols zu Essigsäure ist keine directe, sondern es wird zuerst Aldehyd gebildet, welcher sich rasch weiter zu Essigsäure oxydirt.

$$\underset{\text{Alkohol}}{C_2H_6O} + O = \underset{\text{Aldehyd}}{C_2H_4O} + H_2O$$

$$\underset{\text{Aldehyd}}{C_2H_4O} + O = \underset{\text{Essigsäure}}{C_2H_4O_2}$$

Alkoholometrie. Wegen seiner mannigfachen technischen Anwendungen ist der Weingeist Handelswaare und wird fabrikmässig gewonnen. So wie er aber in den Handel kommt, ist er stets ein Gemisch von Alkohol und variabeln Mengen Wasser; er enthält nicht selten ausserdem auch noch andere Verunreinigungen, namentlich Fuselöl (Amylalkohol). Sein Handelswerth sinkt und steigt mit seinem Alkoholgehalte. Es ist daher wünschenswerth, ein Verfahren zu besitzen, mittelst dessen man schnell und ohne besondere manuelle Schwierigkeiten, den Gehalt des Weingeistes an Alkohol, am besten nach Raumtheilen oder Volumprocenten ermitteln kann. Die zu diesem Zwecke ersonnenen Methoden fasst man unter der Bezeichnung Alkoholometrie zusammen. Den gewöhnlichen alkoholometrischen Methoden liegt die Thatsache zu Grunde, dass das specifische Gewicht des Weingeistes sich mit seinem Wassergehalte erhöht. Würde beim Vermischen von Wasser mit Alkohol keine Contraction des Gemisches eintreten, so liessen sich die specifischen Gewichte der Gemische berechnen, so aber mussten zur Entwerfung einer Tabelle, die genau angiebt, was der Alkoholgehalt eines Weingeistes von bestimmtem specifischen Gewichte bei einer bestimmten Temperatur ist, die specifischen Gewichte solcher Gemische, bei gleichen Temperaturen durch Versuche bestimmt werden. Derartige Tabellen finden sich in allen Handbüchern der technischen und pharmaceutischen Chemie. Alkoholometrie.

Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes des Weingeistes wendet man gewöhnlich die sogenannten Alkoholometer an: Aräometer, auf welchen sich statt der specifischen Gewichte gleich die entsprechenden Volumprocente aufgetragen finden. Gewöhnlich besitzen die Alkoholometer eine doppelte Scale, die eine, nach Tralles, die Volumprocente und die andere, nach Richter, die Gewichtsprocente angebend; ausserdem ist daran ein Thermometerchen angebracht, welches gleichzeitig die für die verschiedenen Temperaturen nöthigen Correcturen angiebt.

Bildung des Alkohols. Der Alkohol ist ein Product der sogenannten geistigen Gährung: der Spaltung des Traubenzuckers in Alkohol und Kohlensäure, unter dem Einflusse der als Ferment wirkenden Bier- oder Weinhefe, bei Gegenwart von Wasser und einer mittleren Temperatur. Indem wir bezüglich der näheren Details dieser Zersetzung auf den Traubenzucker verweisen, bemerken wir hier nur, dass der Traubenzucker unter obigen Bedingungen zum grössten Theile in Alkohol und Kohlensäure zerfällt und zwar nach folgendem Schema: Bildung des Alkohols durch geistige Gährung.

1 Mol. Traubenzucker	$= C_6H_{12}O_6 =$	
2 „ Alkohol	$= C_4H_{12}O_2$	
2 „ Kohlensäure	$= C_2\ O_4$	
	$C_6H_{12}O_6$	

In allerdings sehr geringen Mengen werden übrigens bei der geistigen Gährung noch andere Substanzen gebildet, worunter wir hier Glycerin, Bernsteinsäure und Amylalkohol nennen.

Es beruht darauf die Bereitung geistiger Getränke.

Auf dieser Zerlegung des Zuckers beruht die Bereitung der geistigen Getränke: des Branntweins und Weingeistes aus zuckerhaltigen Pflanzensäften oder aus den sogenannten Maischen: stärkmehlhaltigen Flüssigkeiten, deren Stärkmehl vorher durch den Maischprocess in Zucker verwandelt wurde (vgl. bei Stärkmehl). Die Quelle des durch geistige Gährung erhaltenen Weingeistes ist daher stets eine zuckerhaltige Flüssigkeit, die man entweder dadurch in Gährung versetzt, dass man sie unter geeigneten Bedingungen sich selbst überlässt (Wein), wenn sie nämlich Hefe aus sich selbst zu erzeugen im Stande ist, oder dadurch, dass man Hefe zusetzt.

Destillation des Weingeistes in den Spiritusfabriken.

Darstellung. Aus so gegohrenen Flüssigkeiten wird der Weingeist durch Destillation mit viel Wasser gemischt gewonnen. Sie sind auch das Material für die Darstellung des Weingeistes im Grossen. Dadurch, dass man die Destillate derselben der wiederholten Rectification unterwirft und immer nur die ersten Antheile des Destillats auffängt, erhält man einen mehr und mehr alkoholreicheren Weingeist. Da aber diese wiederholten Destillationen sehr zeitraubend und für den technischen Betrieb unvortheilhaft sind, so benutzt man zur Darstellung des Weingeistes im Grossen in den Spiritusfabriken Apparate, mittelst welcher man aus der gegohrenen Maische durch eine einzige Destillation schon einen Weingeist von 75 bis 85 Volumprocenten Alkohol erhält. Diese Apparate sind so construirt, dass die unmittelbar auf einander folgenden Destillationen, durch den Dampf der vorhergehenden, in einem und demselben Raume erfolgen, und dass man die Weingeistdämpfe in gewissen Theilen des Apparats unvollkommen abkühlt, wodurch sich eine alkoholärmere Flüssigkeit verdichtet, während eine alkoholreichere noch dampfförmig bleibt, die dann für sich allein verdichtet, ein alkoholreicheres Destillat giebt und so fort. Die nähere Beschreibung dieser Apparate gehört in die Technologie.

Darstellung des absoluten Alkohols.

Der so erhaltene Weingeist ist immer noch wasserhaltig; es lassen sich nämlich selbem die letzten Antheile Wasser durch fortgesetzte Destillationen nicht mehr entziehen. Um absoluten Alkohol zu erhalten, behandelt man Weingeist von 80 bis 90 Volumprocenten mit wasserentziehenden Mitteln: Chlorcalcium, geglühter Pottasche, gebranntem Kalk, entwässertem Kupfervitriol, schüttelt damit den Weingeist wiederholt, lässt ihn mehrere Tage in verschlossenen Flaschen darüber stehen, und destillirt dann.

Synthetische Darstellung des Alkohols.

Auf synthetischem Wege erhält man Alkohol durch Einwirkung von Aethylen (ölbildendem Gase) auf concentrirte Schwefelsäure. Lässt

man ölbildendes Gas von concentrirter Schwefelsäure absorbiren und destillirt dann, so enthält das Destillat Aethylalkohol:

$$\underset{\text{Aethylen}}{C_2H_4} + H_2O = \underset{\text{Alkohol}}{C_2H_6O}$$

Durch Zersetzungen zahlreicher Aethylverbindungen erhält man ebenfalls Alkohol.

Geistige Getränke.

Es gehören hierher: Wein, Branntwein, Liqueure, Obstweine, Bier und der Kumis der Tartaren. **Geistige Getränke.**

Wein ist der gegohrene Saft der reifen Weintrauben. Sein Alkoholgehalt schwankt zwischen 7 bis 24 Procent. Ausserdem enthält er Wasser, Gummi, Zucker, sogenannte Extractivstoffe (amorphe, nicht näher gekannte organische Materien), saures weinsaures Kalium, sowie freie Weinsäure und anorganische Salze. — Das sogenannte Bouquet, oder die Blume des Weines ist bedingt durch die Gegenwart kleinerer Mengen flüchtiger, wahrscheinlich zu den zusammengesetzten Aetherarten gehörender Stoffe. Die Farbe der rothen Weine rührt von dem blauen Farbstoff der Hülsen der blauen oder schwarzen Trauben her, mit welchen man den Traubensaft, um rothen Wein zu erzeugen, gähren lässt, wobei dieser blaue Farbstoff durch die freie Säure des Weines in Roth umgewandelt wird. Die südlichen Weine sind die alkohol- und zuckerreichsten, die Rheinweine und Moselweine unter den edleren Weinen die alkoholärmsten. **Wein.**

Schaumweine, moussirende Weine, Champagner sind leichte Weine, welche grosse Mengen von Kohlensäure comprimirt enthalten, und bei dem Oeffnen der Flasche entweichen lassen. Ihre Fabrikation beruht darauf, dass man den noch nicht vollständig vergohrenen Wein unter Zusatz von etwas Zuckersyrup auf starke Flaschen füllt und verkorkt, wobei eine abermalige Gährung stattfindet und die entwickelte Kohlensäure sich unter dem gegebenen starken Drucke im Weine löst. Durch vorsichtiges Oeffnen der auf die Köpfe gestellten Flaschen lässt man die gebildete, in den Hälsen angesammelte Hefe austreten, füllt mit gereinigtem Weine nach, und verschliesst nun die Pfröpfe luftdicht. Bei dieser Fabrikation findet durch Zerspringen von Flaschen ein nicht unerheblicher Verlust statt. **Schaumweine.**

Unter Branntwein überhaupt versteht man durch Destillation weingeisthaltiger Flüssigkeiten gewonnene Producte. Der Kartoffelbranntwein ist aus der Kartoffelmaische gewonnen, der Kornbranntwein aus Cerealien, Cognac durch Destillation von französischen Weinen, Taffia oder Rataffia aus dem in Gährung versetzten unkrystallisirbaren Zucker: der Melasse der Zuckerfabriken, Rum aus den bei der Zuckerraffinerie erhaltenen unkrystallisirbaren Syrupen. Der sogenannte Arrak ist entweder ein aus dem gegohrenen Safte der Blüthenkolben der *Arekapalme* gewonnener Branntwein mit mancherlei Zusätzen, — oder aus gemalztem und in Gährung versetztem Reis dargestellt. Rum und Arrak werden in Europa vielfach nachgeahmt, indem man Weingeist durch Caramel braun färbt, und durch Buttersäure- oder Ameisensäureäther aromatisirt. Den Zwetschenbranntwein (Slibowitza der Slaven) bereitet man in Ungarn und Croatien aus reifen Pflaumen, die mit Wasser zerrührt und in Gährung versetzt werden. Das Kirschwasser erhält man aus den mit den Kernen zerstossenen und gegohrenen Kirschen. **Branntwein.**

Aromatische gebrannte Wässer und Liqueure.

Dadurch, dass man Branntwein über aromatische Pflanzenstoffe, welche ätherische Oele enthalten, destillirt, erhält man die aromatischen gebrannten Wasser, so z. B. den Gin, Geniėvre oder Wachholderbranntwein durch Destillation von Branntwein über zerstossene Wachholderbeeren. Liqueure sind aromatische Branntweine mit Zucker versetzt.

Die schlechteren Sorten des gewöhnlichen Branntweins enthalten mehr oder weniger Amylalkohol (Fuselöl), von welchem man sie durch Filtration durch Knochenkohle befreien kann. Rum und Arrak enthalten färbende Materien und eigenthümliche nicht näher gekannte Arome, die aromatisirten Branntweine ätherische Oele.

Obstweine.

Die Obstweine: Aepfel-, Birnenwein, werden aus gegohrenem Aepfel- und Birnensafte dargestellt. Ihr Alkoholgehalt ist geringer, wie der der Weine.

Bier.

Das Bier ist ein weingeistiges Getränk, welches durch Gährung von heiss bereiteten Auszügen von gekeimter Gerste (Malz), auch wohl Weizen (Weizenbier) mit (braune Biere), oder ohne (Weissbiere) Zusatz von Hopfen auf einem ziemlich umständlichen Wege gewonnen wird. Die Hauptoperationen der Bierfabrikation sind: 1. Das Malzen, d. h. die künstlich herbeigeführte Keimung der Gerste und das Darren des Malzes. 2. Das Maischen: die Extraction des Malzes mit Wasser. 3. Das Kochen dieser Flüssigkeit: der Bierwürze, mit Hopfen (bei den Braunbieren), und 4. die Gährung, welche durch die Bierhefe eingeleitet wird. Während des Keimens der Gerste erhält das Stärkmehl derselben die Eigenschaft, sich leicht in Zucker zu verwandeln; es scheint sich während des Keimprocesses ein Stoff zu bilden, welcher nach Art der Fermente auf das Stärkmehl einwirkt, man hat ihn Diastas genannt. Unter dem Einflusse dieses Stoffes verwandelt sich das Stärkmehl während des Maischens grösstentheils in Zucker, während ein anderer geringerer Theil in Stärkegummi übergeht. Das Kochen der Bierwürze mit Hopfen geschieht, um dem Biere eine grössere Haltbarkeit, und den ihm eigenthümlichen aromatisch-bitteren Geschmack zu geben. Durch die Gährung wird der Zucker grösstentheils in Weingeist und Kohlensäure zerlegt, von welchen Producten ersteres ganz, letzteres wenigstens zum Theil im Biere bleibt. Die sogenannten Weissbiere sind nicht, oder sehr schwach gehopfte Biere.

Die Bestandtheile des Bieres sind: Alkohol, Kohlensäure, Wasser, Zucker, Stärkegummi, Hopfenbestandtheile und anorganische Salze. Der Weingeistgehalt der bairischen Biere beträgt durchschnittlich 3 bis 4 Proc., der der Doppelbiere 5 bis 7 Proc., der der englischen Biere 5 bis 8 Proc.

Kumis, Arsa.

Aus der Milch der Kühe und Stuten bereiten die Baschkiren und Kalmücken ein weingeistiges Getränk, indem sie durch ein Ferment selbe in Gährung versetzen (Kumis), und dann destilliren. Dieses Getränk, eine Art Branntwein, führt den Namen Arsa.

Wichtigere Derivate des Aethylalkohols.

1. *Vertretung des extraradicalen Wasserstoffs des Aethylalkohols durch Kalium und Natrium.*

Kalium- und Natriumäthylat.

Kalium- u. Natriumäthylat.

Trägt man Kalium in wasserfreien Alkohol ein, so entwickelt sich Wasserstoff und allmählich erstarrt Alles zu einem Krystallbrei von Kaliumäthylat:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5'\\H\end{matrix}\right\}O + K = \left.\begin{matrix}C_2H_5'\\K\end{matrix}\right\}O$$

Kaliumäthylat

Farblose Krystallmasse, bei Luftabschluss beständig, mit Wasser aber sich in Alkohol und Kalihydrat zerlegend.

Natriumäthylat, C_2H_5NaO, wird auf analoge Weise dargestellt, und besitzt ähnliche Eigenschaften.

2. *Uebertragung des Aethyls in die Moleküle anorganischer und organischer Säuren.*

Aethersäuren und zusammengesetzte Aether des Aethyls. Von ihnen gilt alles, was S. 76 von den Aethersäuren und zusammengesetzten Aethern im Allgemeinen und von jenen des vorhergehenden Radicals: des Methyls, im Besonderen gesagt wurde.

Aethylschwefelsäure: $C_2H_5'.H.SO_4$ oder $\left.\begin{matrix}SO_2''\\C_2H_5'.H\end{matrix}\right\}O_2$.

Diese Säure entsteht in analoger Weise wie die Methylschwefelsäure beim Vermischen von Schwefelsäure und Aethylalkohol nach der Formelgleichung: **Athylschwefelsäure.**

$$\underset{\text{Aethylalkohol}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5'\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{\left.\begin{matrix}SO_2''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2} = \underset{\text{Aethylschwefelsäure}}{\left.\begin{matrix}SO_2''\\C_2H_5'.H\end{matrix}\right\}O_2} + \underset{\text{Wasser}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O}$$

Man erhält die Aethylschwefelsäure, indem man gleiche Gewichtstheile Weingeist von 85 Proc. und Schwefelsäurehydrat unter Vermeidung der Erhitzung vermischt, das Gemisch nach 24 Stunden mit Wasser verdünnt und mit kohlensaurem Baryt sättigt. Es scheidet sich schwefelsaurer Baryt ab, während der äthylschwefelsaure Baryt in Lösung bleibt. Man filtrirt und verdampft zur Krystallisation. Der auskrystallisirte äthylschwefelsaure Baryt, genau bis zur Ausfüllung des Baryts mit Schwefelsäure versetzt, giebt nach der Trennung des schwefelsauren Baryts die Aethylschwefelsäure, die im luftverdünnten Raume bis zur Syrupsconsistenz verdunstet wird. **Darstellung der Aethylschwefelsäure.**

Klare dickliche, sehr stark saure Flüssigkeit von 1,315 specif. Gewicht, Kohlensäure und schweflige Säure aus ihren Salzen austreibend. Ist wenig beständig und zerfällt beim Erhitzen in Schwefelsäurehydrat und Aether. Verdünnt, zerlegt sie sich beim Erwärmen in verdünnte Schwefelsäure und Alkohol. Dieselbe Zersetzung erleidet sie bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft. Die Aethylschwefelsäure ist eine starke Säure und bildet mit Basen meist schön krystallisirte Salze, deren allgemeine Formel, wenn M ein beliebiges einwerthiges Metall bedeutet, $C_2H_5.M.SO_4$ ist. Die äthylschwefelsauren Salze sind in Wasser und meist auch in Alkohol leicht löslich, und geben bei der trockenen Destillation mit Kalkhydrat schwefelsaures Salz und Alkohol. **Aethylschwefelsaure Salze.**

Aethylschwefelsaures Calcium krystallisirt in wasserhaltigen vierseitigen Tafeln und ist in Wasser leicht löslich. Die wässerige Lösung, mit kohlensaurem Kalium versetzt, giebt äthylschwefelsaures Kalium: grosse wasserhelle Tafeln.

Aethylschwefelsaures Baryum ist in Wasser ebenfalls sehr leicht löslich, und unterscheidet sich dadurch und durch seine Krystallisationsfähigkeit vom schwefelsauren Baryum. Mit Schwefelsäure der Destillation unterworfen, liefern die äthylschwefelsauren Salze je nach der Concentration der Schwefelsäure Aether oder Alkohol.

Wird in der Aethylschwefelsäure das noch übrige typische Wasserstoffatom der Schwefelsäure ebenfalls durch Aethyl ersetzt, so erhält man den

Schwefelsäureäthyläther: $(C_2H_5')_2\,SO_4$ oder $\left.\begin{matrix}SO_2''\\(C_2H_5')_2\end{matrix}\right\}O_2$.

Schwefelsäureäthyläther.

Farblose, aromatisch riechende, völlig neutrale Flüssigkeit von 1,12 specif. Gew., mit Wasser nicht mischbar, und nur schwierig unzersetzt destillirbar. Ist in rauchender Salpetersäure ohne Zersetzung löslich und wird daraus durch Wasser gefällt. Beim Erwärmen mit Wasser zerfällt der Schwefelsäureäthyläther in Alkohol, Aethylschwefelsäure und Isäthionsäure.

Schematisch lässt sich die Bildung dieses zusammengesetzten Aethers durch die bei dem Schwefelsäure-Methyläther gegebene Formelgleichung ausdrücken. Man erhält ihn aber am einfachsten durch Einwirkung von Aethyläther auf Schwefelsäureanhydrid, wobei der Vorgang der einer molekularen Umlagerung ist: $(C_2H_5)_2O + SO_3 = (C_2H_5)_2SO_4$.

Salpetersäureäthyläther: $C_2H_5'NO_3$ oder $\left.\begin{matrix}NO_2'\\C_2H_5'\end{matrix}\right\}O$.

Seine Bildung erfolgt nach der Formelgleichung:

$$\underset{\text{Alkohol}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5'\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Salpetersäure}}{\left.\begin{matrix}NO_2'\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Salpetersäureäthyläther}}{\left.\begin{matrix}NO_2'\\C_2H_5'\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Wasser}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O}$$

Salpetersäureäthyläther.

Farbloses aromatisch riechendes Liquidum von süsslich brennendem Geschmack, von 1,11 specif. Gew. bei + 85° C. siedend. Rasch erhitzt explodirend, brennbar, unlöslich in Wasser.

Salpetrigsäure-Aethyläther: $(C_2H_5')NO_2$ oder $\left.\begin{matrix}NO'\\C_2H_5'\end{matrix}\right\}O$.

Salpetrigsäure-Aethyläther.

Er bildet sich beim Einleiten von salpetrigsaurem Gas in Alkohol, der mit einer Kältemischung umgeben ist nach der Formelgleichung:

$$\underset{\text{Alkohol}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5'\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Salpetrige Säure}}{\left.\begin{matrix}NO'\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Salpetrigsäure-Aether}}{\left.\begin{matrix}NO'\\C_2H_5'\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Wasser}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O}$$

Blassgelbe, angenehm obstartig riechende Flüssigkeit von 0,947 specif. Gewicht. Schon bei 16,4°C siedend. Erzeugt starke Verdunstungskälte und ist sehr leicht entzündlich. Mit Wasser mischt er sich nicht, mit Alkohol aber in allen Verhältnissen. Durch Kalihydrat wird er allmählich in salpetrigsaures Kalium und Alkohol umgesetzt. Der Salpetrigsäure-Aethyläther zersetzt sich mit der Zeit und wird unter Entwickelung von Stickstoffgas sauer. Er zersprengt daher sehr leicht die Gefässe, in denen er aufbewahrt wird und ist aus diesem Grunde in kleinen, nur zum Theil gefüllten Fläschchen an kühlen Orten aufzubewahren. **Vorsicht bei seiner Aufbewahrung.**

Man erhält den Salpetrigsäure-Aethyläther, indem man salpetrigsaures Gas in Alkohol einleitet, der mit einer Kältemischung umgeben ist. Mittelst einer Gasleitungsröhre steht das den Alkohol enthaltende Gefäss mit einer ebenfalls in einer Kältemischung stehenden Vorlage in Verbindung. Der grösste Theil des gebildeten Aethers findet sich nach beendigter Operation in dieser Vorlage. Durch Schütteln mit Wasser, Decantiren und Rectification über Chlorcalcium wird er gereinigt. Auch durch Destillation eines Gemisches von salpetrigsaurem Kalium, Schwefelsäure und Alkohol kann er mit Vortheil dargestellt werden. Der *Spiritus nitroso-aethereus* der Officinen, im Wesentlichen eine Auflösung von salpetrigsaurem Aethyl in Weingeist, wird gewöhnlich durch Destillation von *Spiritus vini rectificatissimus* mit concentrirter Salpetersäure dargestellt, und enthält dann ausser freier Säure, von der er durch Schütteln mit kohlensaurem Kalium oder gebrannter Magnesia befreit werden kann, gewöhnlich noch Aldehyd und Essigäther. **Darstellung des *Spiritus nitroso-aethereus*.**

Kieselsäure-Aethyläther: $(C_2H_5')_4 Si O_4$ oder $\left.\begin{matrix} Si^{IV} \\ (C_2H_5')_4 \end{matrix}\right\} O_4$.

Farblose, klare Flüssigkeit von angenehmen Geruch, 0,983 specif. Gewicht und 165° C. Siedpunkt. Brennbar mit weisser Flamme, sich mit Wasser in Alkohol und gallertige Kieselsäure zersetzend. An feuchter Luft erfolgt dieselbe Zersetzung unter Abscheidung einer durchsichtigen Kieselgallerte, die allmählich so hart wird, dass sie Glas ritzt. **Kieselsäure-Aethyläther.**

Man erhält den Kieselsäureäther durch Einwirkung von Chlorsilicium auf Alkohol und Destillation. Die bei höherer Temperatur übergehenden Antheile des Destillates enthalten einen Kieselsäureäther von der Zusammensetzung: $Si(C_2H_5')_2 O_3$; er siedet bei 350°.

Auch ein Borsäureäthyläther: $(C_2H_5')_3 Bo O_3$, und ein Ueberchlorsäureäthyläther: $(C_2H_5')Cl O_4$, eine höchst explosive Flüssigkeit, ist dargestellt. **Borsäure-Aethyläther.**

Von mehrbasischen Säuren sind nachstehende Aethylderivate mehr oder weniger genau studirt: **Aethylderivate der Kohlensäure, Phosphorsäure u. schwefligen Säure.**

$\left.\begin{matrix} CO'' \\ C_2H_5'.H \end{matrix}\right\} O_2$ Aethylkohlensäure

$\left.\begin{matrix} CO'' \\ (C_2H_5')_2 \end{matrix}\right\} O_2$ Kohlensäure-Aethyläther

$\left.\begin{matrix} PO''' \\ C_2H_5'.H_2 \end{matrix}\right\} O_3$, $\left.\begin{matrix} PO''' \\ (C_2H_5')_2H \end{matrix}\right\} O_3$ Aethylphosphorsäuren

$\left.\begin{matrix} PO''' \\ (C_2H_5')_3 \end{matrix}\right\} O_3$ Phosphorsäure-Aethyläther

$\left.\begin{matrix} SO'' \\ (C_2H_5')_2 \end{matrix}\right\} O_2$ Schwefligsäureäthyläther

Durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Chlorpikrin erhält man

Ortho-kohlensäure-Aethyläther.

Ortho-kohlensäure-Aethyläther: $C(O_4C_2H_5)_4$, als eine bei 158 bis 159° siedende Flüssigkeit.

Die zusammengesetzten Aethyläther der organischen Säuren werden wir bei diesen näher besprechen. Es sind zum Theil sehr angenehm geistig riechende flüchtige Flüssigkeiten.

Aethylchlorid; Chloräthyl: C_2H_5Cl

Chloräthyl.

Farblose, bewegliche, sehr flüchtige Flüssigkeit, bei + 11° C. schon siedend, von durchdringend ätherartigem Geruch und 0,874 specif. Gew. Verbrennt mit grüngesäumter Flamme. In Wasser wenig, in Alkohol und Aether in allen Verhältnissen löslich.

Man erhält das Chloräthyl nach der Formelgleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5{}'\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_2H_5{}'\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Aethylalkohol Salzsäure Chloräthyl Wasser

durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in ein erwärmtes Gemisch von Alkohol und concentrirter Schwefelsäure und gleichzeitige Destillation. Das Destillat leitet man in eine tubulirte, halb mit lauwarmem Wasser gefüllte Flasche, und aus dieser in eine schmale cylindrische Flasche, die in einer Kältemischung steht. Das Destillat wäscht man mit Wasser, und rectificirt es über Magnesia.

Aethyljodid; Jodäthyl: C_2H_5J

Jodäthyl.

Farblose Flüssigkeit von ätherartigem Geruch, 1,946 specif. Gew. und 72,2° C. Siedepunkt. In Wasser wenig, in Alkohol leicht löslich und daraus durch Wasser wieder fällbar. Das Jodäthyl ist nicht entzündlich, ausserordentlich empfindlich aber gegen das Licht. Schon im zerstreuten Tageslichte färbt es sich durch Jodausscheidung roth. Im directen Sonnenlichte zerfällt es geradeauf in Jod und Aethan. Noch rascher erfolgt diese Zersetzung, wenn man Jodäthyl zugleich mit einem anderen Körper, der das sich ausscheidende Jod bindet, z. B. Quecksilber, den Sonnenstrahlen aussetzt. Das Jodäthyl ist ein für die Entwickelung der organischen Chemie sehr wichtiger Körper. Es ist nämlich der Ausgangspunkt für die Darstellung sehr interessanter Verbindungen: der Aethylmetalle, Aethylamine, der intermediären Aether (s. unten) u. a. m.

Darstellung des Jodäthyls.

Es giebt mehrere Methoden zur Darstellung des Jodäthyls, die meist darauf beruhen, Alkohol durch Jodphosphor zu zersetzen, wobei Jodäthyl, Phosphorsäure und Wasser entstehen:

$$PJ_5 + 5(C_2H_6O) = 5(C_2H_5J) + H_3PO_4 + H_2O$$

Das zweckmässigste Verfahren ist folgendes: In ein Gemenge von 1 Thl. amorphen Phosphor und 5 Thln. Alkohol von 90 Proc. trägt man in Portionen 10 Thle. trockenes Jod ein, lässt 24 Stunden stehen und destillirt das gebildete Jodäthyl ab. Das Destillat wird mit etwas Natronlauge geschüttelt, das gefällte Jodäthyl von der überstehenden wässerigen Schicht getrennt, durch Chlorcalcium entwässert, und dann durch Destillation rein erhalten.

Aethylbromid; Bromäthyl: C_2H_5Br. Farblose, ätherartig riechende Flüssigkeit von 1,4 specif. Gew. und 40,7° C. Siedepunkt. Wenig löslich in Wasser, in Alkohol und Aether in allen Verhältnissen. Schwierig, aber mit schön grüner Flamme brennbar. Wird in analoger Weise dargestellt wie Jodäthyl. Bromäthyl.

3. *Uebertragung des Aethyls in das Molekül des Aethylalkohols.*
(*Vertretung des extraradicalen Wasserstoffs im Aethylalkohol durch Aethyl.*)

Aethyläther; Aethyloxyd: $C_4H_{10}O = \left.\begin{matrix}C_2H_5'\\C_2H_5'\end{matrix}\right\} O$.

Der Aethyläther, auch wohl „Aether" schlechthin geheissen, ist eine farblose, wasserhelle, sehr bewegliche stark lichtbrechende Flüssigkeit von eigenthümlichem durchdringend erfrischendem Geruch und brennendem Geschmack. Specifisches Gewicht: 0,736 bei 0°. Siedpunkt: + 35,5°. In Folge dieser grossen Flüchtigkeit verdunstet er sehr rasch und erzeugt dabei bedeutende Verdunstungskälte. Wenn man durch in einem Kölbchen befindlichen Aether mittelst eines Gebläses einen raschen Luftstrom treibt, so bereift sich das Kölbchen von aussen, und steht es in einer Uhrschale, die etwas Wasser enthält, so friert es an dieses an. Bis auf — 31° C. abgekühlt, erstarrt der Aether krystallinisch. Er ist in hohem Grade entzündlich und brennt mit leuchtender Flamme. Sein Dampf, mit Luft gemengt, bildet ein explosives Gasgemenge. Aethyläther. Sein Dampf mit Luft gemischt bildet ein explosives Gasgemenge.

Eingeathmet, bewirken die Dämpfe des Aethers einen rauschähnlichen Zustand, der bald in mehr oder minder vollkommene Gefühl- und Bewusstlosigkeit übergeht, daher seine frühere Anwendung zur Anästhesie in der Chirurgie und Geburtshülfe, doch zieht man jetzt allgemein das Chloroform vor, da es weniger üble Nachwirkungen hat, wie der Aether. Physiologische Wirkungen.

In Wasser ist der Aether wenig löslich, mischt sich auch damit nicht und schwimmt auf demselben. Mit Alkohol und Holzgeist mischt er sich dagegen in allen Verhältnissen. Er löst Schwefel, Phosphor, Brom und Jod und einige Eisensalze auf und ist das Hauptlösungsmittel für Fette, Harze und ätherische Oele, weshalb er in der praktischen organischen Chemie und Pharmacie eine ausgedehnte Anwendung findet. An der Luft nimmt er allmählich saure Reaction an, in Folge partieller Oxydation; eine ähnliche Oxydation findet Statt, wenn Aether von heissen Flächen tropfenweise verdunstet; noch rascher erfolgt seine Oxydation in Berührung mit metallischem Platin und atmosphärischer Luft (Glühlampe, vergl. Bd. I, 4. Aufl. S. 666). Bringt man in eine Flasche, auf deren Boden sich etwas Aether und Wasser befindet, eine erhitzte Platinspirale, so wird der Sauerstoff der in der Flasche enthaltenen Luft activ, d. h. ozonisirt und gleichzeitig Wasserstoffsuperoxyd gebildet. Er ist das Hauptauflösungsmittel für Fette, Harze und ätherische Oele. Zersetzungen.

Bildung. Der Aethyläther bildet sich beim Erhitzen von Aethylalkohol (Weingeist) mit solchen Agentien, welche wasserentziehend wir- Bildung und Darstellung.

ken, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, Arseniksäure, Fluorbor, Zinkchlorid, Zinnchlorid. Seine Bildungsweisen sind überhaupt zahlreiche; die wichtigsten aber nachstehende:

Die Aetherbildung beruht auf zwei gleichzeitigen Vorgängen. a. der Umsetzung von Alkohol und Schwefelsäure in Aethylschwefelsäure und Wasser;

1. Man erhält Aethyläther bei der Einwirkung von Aethyljodid auf Kaliumäthylat nach der Formelgleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5'\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_5'\\J\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_2H_5'\\C_2H_5'\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\J\end{matrix}\right\}$$

Kaliumäthylat Jodäthyl Aether Jodkalium

Ebenso wirkt natürlich Natriumäthylat.

2. Zur zweckmässigen Darstellung des Aethers benutzt man aber immer die concentrirte Schwefelsäure, und zwar sind es folgende Reactionen, welche die Aetherbildung veranlassen:

1. Beim Zusammenkommen von Alkohol und Schwefelsäurehydrat bildet sich, wie wir bereits S. 107 erörtert haben, Aethylschwefelsäure und Wasser:

I.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5'\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}SO_2''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}SO_2''\\C_2H_5'.H\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Alkohol Schwefelsäure Aethylschwefelsäure Wasser

2. Aethylschwefelsäure und ein zweites Molekül Alkohol setzen sich um in Aethyläther und Schwefelsäurehydrat. Es findet sonach Regeneration des letzteren statt.

b. der Umsetzung von Alkohol und Aethylschwefelsäure in Aethyläther und Schwefelsäure.

II.

$$\left.\begin{matrix}SO_2''\\C_2H_5'.H\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}C_2H_5'\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_5'\\C_2H_5'\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}SO_2''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$$

Aethylschwefelsäure Alkohol Aethyloxyd Schwefelsäurehydrat

Kömmt das so regenerirte Schwefelsäurehydrat wieder mit neuem Alkohol zusammen, so bildet sich wieder Aethylschwefelsäure und Wasser, die Aethylschwefelsäure zerlegt sich mit Alkohol wieder in Aether und Schwefelsäure und so geht der Process fort und fort. Diese Theorie erklärt, warum das Wasser mit dem Aether übergeht, warum die Schwefelsäure immer ihre ätherbildende Kraft behält, warum endlich eine begrenzte Menge davon hinreicht, grosse Quantitäten von Alkohol in Aether zu verwandeln.

Das zweckmässigste Verfahren zur Gewinnung des Aethers ist folgendes:

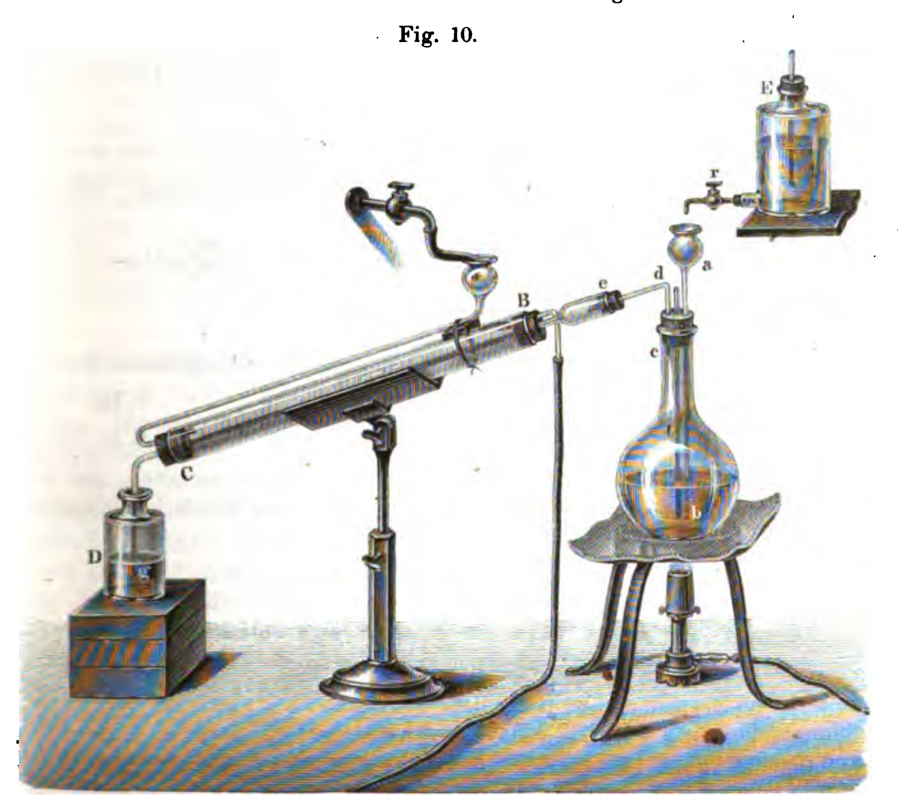
Zweckmässigste Methode der Darstellung des Aethers.

Ein Gemisch von 9 Thln. concentrirter Schwefelsäure und 5 Thln. Weingeist von 85 Proc. wird in einem mit Kühler versehenen Destillationsapparate zum Sieden erhitzt und in demselben Maasse, als Flüssigkeit aus der Retorte oder dem Kolben abdestillirt, durch eine in den Tubulus eingepasste, unter das Flüssigkeitsniveau reichende und mit einem Weingeistreservoir communicirende

Röhre gerade so viel Weingeist in dünnem Strahle zufliessen gelassen, als Flüssigkeit überdestillirt, so dass das Flüssigkeitsniveau stets dasselbe bleibt. Wird die Operation gut geleitet, so ist die Temperatur der siedenden Flüssigkeit constant 140° C.

Der Kolben *A* (Fig. 10) enthält die Mischung von Weingeist und Schwefelsäure; er steht durch den Vorstoss *e* mit dem Liebig'schen Kühler *B* in

Fig. 10.



Verbindung, das Destillat sammelt sich in der Flasche *D*. Durch die in den Kolben gepasste Trichterröhre *a* lässt man aus dem Weingeistreservoir *E* durch Oeffnung des Hahnes *r* allmählich Weingeist nachfliessen.

Das erhaltene Destillat wird zur Reindarstellung des Aethers mit dem gleichen Volumen Wasser und etwas Kalkmilch geschüttelt, hierauf einer abermaligen Destillation unterworfen. Das erste $\frac{1}{3}$ des Destillats enthält nun fast reinen, aber noch wasserhaltigen Aether, den sogenannten officinellen Aether. Um diesem das Wasser zu entziehen, lässt man ihn über Chlorcalcium oder gebrannten Kalk einige Tage in verschlossenen Gefässen stehen und destillirt. Völlig alkohol- und wasserfrei erhält man ihn am besten, wenn man ihn nach dem Rectificiren über Chlorcalcium, noch längere Zeit mit blankem metallischen Natrium in Berührung lässt und hierauf destillirt.

4. *Uebertragung des Methyls in das Molekül des Aethylalkohols.*

Intermediäre Aether und Aethylate.

Intermediäre Aether des Aethyls und Aethylate. Man versteht unter der Bezeichnung: intermediäre oder gemischte Aether Verbindungen, welche nach der typischen Auffassung als ein Wassermolekül angesehen werden müssen, in welchem die beiden Wasserstoffatome durch zwei verschiedene einwerthige Alkoholradicale vertreten sind. Ihr Charakter ist vollkommen jener der Aether.

Aethyl-Methyläther: $C_2H_5 . CH_3 O$ oder $\left.\begin{matrix} C_2H_5' \\ CH_3' \end{matrix}\right\} O$

Aethyl-Methyläther.

erhält man durch Einwirkung von Jodäthyl auf Kalium-Methylat, oder von Jodmethyl auf Kaliumäthylat.

$$\left.\begin{matrix} CH_3' \\ J \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C_2H_5' \\ K \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} K \\ J \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C_2H_5' \\ CH_3' \end{matrix}\right\} O$$

Bei 11° C. siedende ätherische Flüssigkeit.

5. *Uebertragung des Aethyls in das Molekül des Schwefelwasserstoffs.*

Aethylmercaptan; Aethylsulfhydrat: $\left.\begin{matrix} C_2H_5' \\ H \end{matrix}\right\} S$ oder $\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2 SH. \end{matrix}\right.$

Aethylmercaptan.

Diese Verbindung wird in ganz analoger Weise erhalten, wie das Methylmercaptan, durch Destillation nämlich von äthylschwefelsaurem Kalium mit Kaliumsulfhydrat:

$$\left.\begin{matrix} SO_2'' \\ C_2H_5'.K \end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} S = \left.\begin{matrix} C_2H_5' \\ H \end{matrix}\right\} S + \left.\begin{matrix} SO_2'' \\ K_2 \end{matrix}\right\} O_2$$

Aethylschwefelsaures Kalium, Kaliumsulfhydrat, Aethylmercaptan, Schwefelsaures Kalium

Wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von furchtbar stinkendem Geruch, der so penetrant ist, dass die Verdunstung weniger Tropfen genügt, um einen ganzen Saal mit ihm nachhaltig zu erfüllen. Sehr flüchtig, schon bei 36° siedend. Beim raschen Verdunsten an der Luft erstarrt der Rest durch die starke Verdunstungskälte zu einer blättrigen Krystallmasse. Es löst sich wenig in Wasser, schwimmt auf demselben (specif. Gew. 0·835), ist aber leicht löslich in Alkohol und Aether.

Mit vielen Metalloxyden setzt sich das Aethylsulfhydrat unter Abscheidung von Wasser sogleich in Mercaptide, d. h. Schwefeläthylschwefelmetalle um, am leichtesten mit Quecksilber.

Quecksilber-Mercaptid: $(C_2H_5')_2 Hg S_2$ oder $\left.\begin{matrix} C_2H_5' \\ Hg'' \\ C_2H_5' \end{matrix}\right\} S_2$, bildet sich beim directen Zusammenbringen von Quecksilberoxyd und Mercaptan in einem mit Eis umgebenen Gefässe. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird es gereinigt. Weisse glänzende Blättchen, bei 86° C. schmelzend, und sich in höherer Temperatur zersetzend.

Auch ein Gold- und Kalium-Mercaptid sind dargestellt.

Aethylsulfid; Schwefeläthyl: $(C_2H_5)_2S$ oder $\left.\begin{matrix}C_2H_5'\\C_2H_5'\end{matrix}\right\}S$.

Farblose, unangenehm lauchartig riechende Flüssigkeit, bei 73° C. siedend. Verbindet sich mit Sublimat und Platinchlorid. In Wasser beinahe unlöslich. Aethylsulfid.

Man erhält Aethylsulfid durch Einleiten von Chloräthyl in eine alkoholische Lösung von einfach Schwefelkalium unter Erwärmen. Das Schwefeläthyl destillirt mit Weingeist gemengt über, und wird aus dem Destillate durch Wasser abgeschieden.

Auch ein Aethyldi- und Trisulfid, $(C_2H_5)_2S_2$ und $(C_2H_5)_3S_3$, existiren. Sie entstehen bei der Destillation von äthylschwefelsaurem Kalium mit zweifach oder dreifach Schwefelkalium, und bei der Behandlung von Natriummercaptid mit Jod.

Behandelt man Aethylsulfid mit Jodäthyl, so vereinigen sich die Moleküle beider Verbindungen zu

Triäthylsulfinjodid: $(C_2H_5')_3SJ$ nach der Formelgleichung: $(C_2H_5')_2S + C_2H_5'J = (C_2H_5')_3SJ$. In Wasser und Weingeist leicht lösliche Krystalle, welche beim Erhitzen wieder in Aethylsulfid und Aethyljodid zerfallen. Behandelt man Triäthylsulfinjodid mit Silberoxyd und Wasser, so scheidet sich Jodsilber ab, und es entsteht nach der Formelgleichung: $(C_2H_5')_3SJ + AgHO = (C_2H_5')_3SOH + AgJ$: **Triäthylsulfinhydroxyd; Triäthylsulfinhydrat:** $(C_2H_5')_3SOH$, zerfliessliche stark alkalisch reagirende krystallinische Masse; die Lösung derselben fällt die meisten Metalloxyde, treibt Ammoniak aus den Ammoniaksalzen aus, und verbindet sich mit 1 Mol. Säure zu neutral reagirenden löslichen Salzen. Auch ein Triäthylsulfinchlorid, $(C_2H_5')_3SCl$, und Triäthylsulfinplatinchlorid, $2([C_2H_5']_3SCl), PtCl_4$ sind dargestellt. Triäthylsulfinjodid. Triäthylsulfinhydrat.

Diese Verbindungen sind theoretisch sehr wichtig, weil sie die wechselnde Werthigkeit des Schwefels ausser Zweifel setzen, indem in ihnen der sonst zweiwerthige Schwefel entschieden als vierwerthiges Element fungirt.

6. *Uebertragung des Aethyls in das Molekül des Ammoniaks.*

Ammoniakbasen des Aethyls. Alles, was im allgemeinen Theile über Ammoniakbasen überhaupt, und was bei den Methylverbindungen über Charakter und Bildung der Methylamine gesagt wurde, bezieht sich auf die Aethylamine ebenso gut, und soll daher hier nicht wieder besonders erwähnt werden. Man erhält sie durch Einwirkung von Chlor-, Brom- oder Jodäthyl auf Ammoniak bei höherer Temperatur und im zugeschmolzenen Rohre. Ammoniakbasen des Aethyls.

$$\textbf{Aethylamin: } C_2H_7N = \left.\begin{matrix} C_2H_5' \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N.$$

Aethylamin.

Leichtbewegliche, bei + 18° C. siedende Flüssigkeit von stark ammoniakalischem Geruch, in Wasser in allen Verhältnissen löslich. Schmeckt kaustisch, reagirt stark, alkalisch und verbindet sich mit Säuren zu den Aethylaminsalzen. Im wasserfreien Zustande ist es brennbar und brennt mit gelblicher Flamme. Gegen Metallauflösungen verhält es sich wie Ammoniak und Methylamin. Doch löst es im Ueberschuss den in Alaunlösungen erzeugten Niederschlag wieder auf.

Die Aethylaminsalze sind leicht löslich und zum Theil krystallisirbar. Das chlorwasserstoffsaure Aethylamin krystallisirt in grossen zerfliesslichen Blättern und ist in ätherhaltigem Alkohol leicht löslich, wodurch es vom Salmiak leicht unterschieden und getrennt werden kann. Mit Platinchlorid giebt es Aethylamin-Platinchlorid: $2\,(C_2H_7N\,.\,HCl), PtCl_4$, in orangegelben Tafeln. Aehnliche Doppelverbindungen geht es mit Quecksilber- und Goldchlorid ein. Das schwefelsaure und salpetersaure Salz sind zerfliesslich. Auch gegen Platinchlorür verhält sich das Aethylamin wie Ammoniak.

Das Aethylamin treibt Ammoniak aus den Ammoniaksalzen aus.

Das Aethylamin treibt beim Erwärmen aus den Ammoniaksalzen das Ammoniak vollständig aus.

Von besonderem Interesse ist seine Bildung durch einfache Wasserstoffaddition zu Cyanmethyl, d. h. bei der Einwirkung von Wasserstoff in *statu nascendi* auf Cyanmethyl: $CH_3, CN + 4\,H = C_2H_7N$. Diese Bildung ist der des Methylamins aus Blausäure und Wasserstoff analog.

Diäthylamin.

$$\textbf{Diäthylamin: } C_4H_{11}N = \left.\begin{matrix} C_2H_5' \\ C_2H_5' \\ H \end{matrix}\right\} N.$$

Brennbare, bei 59° C. siedende, in Wasser leicht lösliche und alkalisch reagirende Flüssigkeit. Bildet mit Säuren wohlcharakterisirte Salze, ist aber eine schwächere Base wie das Aethylamin.

Triäthylamin.

$$\textbf{Triäthylamin: } C_6H_{15}N = \left.\begin{matrix} C_2H_5' \\ C_2H_5' \\ C_2H_5' \end{matrix}\right\} N.$$

Leichte, farblose, stark alkalische flüchtige und brennbare Flüssigkeit, die in Wasser nicht sehr löslich ist.

Bildet mit Säuren wohlcharakterisirte Salze. Das Platindoppelsalz ist ausserordentlich löslich in Wasser, aus der Lösung krystallisirt es in prachtvollen morgenrothen Krystallen.

Behandelt man Triäthylamin mit Jodäthyl, so vereinigen sich die Moleküle beider Verbindungen zu Teträthyliumjodid, $(C_2H_5')_4NJ$, welches bei der Einwirkung von Silberoxyd und Wasser nach der Formelgleichung: $(C_2H_5')\,4\,NJ + AgHO = (C_2H_5')_4NOH$ in

Teträthyliumhydroxyd, (Teträthyliumoxydhydrat), $(C_2H_5')_4NOH$, verwandelt wird.

Feine, nadelförmige, sehr zerfliessliche Krystalle. Die Lösung derselben in Wasser besitzt einen bitteren, aber zugleich kaustischen Geschmack. Die concentrirte Lösung riecht wie Kalilauge, greift die Haut an, verseift Fette und verhält sich auch gegen Metalllösungen wie die Alkalien. In Chromoxydauflösungen aber entsteht ein Niederschlag, der sich im Ueberschusse des Fällungsmittels nicht auflöst. Das Teträthyliumoxydhydrat ist nicht flüchtig, und zersetzt sich schon beim Erhitzen auf 100° C. in Wasser, Triäthylamin und Aethylen (ölbildendes Gas): Tetráthyliumoxydhydrat.

$$C_8 H_{21} N O = C_6 H_{15} N + C_2 H_4 + H_2 O.$$

Mit Säuren bildet es krystallisirbare, sehr leicht lösliche Salze. Das Platindoppelsalz krystallisirt in dem Ammoniumplatinchlorid ähnlichen orangegelben octaëdrischen Krystallen. Ausser dem Teträthyliumjodid giebt es noch ein Tri- und Pentajodid; ersteres bildet bläulich schwarze, auf der Oberfläche lasurblaue Krystalle, letzteres metallisch-glänzende dunkelgefärbte.

7. *Uebertragung des Aethyls in das Molekül des Phosphorwasserstoffs.*

Phosphorbasen des Aethyls. Von ihnen gilt alles, was von den entsprechenden Verbindungen der Methylreihe gesagt wurde, insbesondere, was ihren allgemeinen Charakter, ihre Bildung und ihre Darstellung betrifft. Phosphorbasen des Aethyls.

Aethylphosphin: $C_2 H_7 P = \left.\begin{matrix} C_2 H_5{}' \\ H \\ H \end{matrix}\right\} P.$

Diese Base erhält man in völlig analoger Weise wie die entsprechende Methylverbindung, durch Einwirkung von Aethyljodid auf Jodphosphonium bei Gegenwart von Zinkoxyd, und bei 150° C. nach der Formelgleichung: Aethylphosphin.

$$2\left(\left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} P, HJ\right) + 2\left(\begin{matrix} C_2 H_5{}' \\ J \end{matrix}\right) + Zn''O = 2\left(\left.\begin{matrix} C_2 H_5{}' \\ H \\ H \end{matrix}\right\} P, HJ\right) + Zn'' J_2 + H_2 O$$

Es entsteht die Jodwasserstoffverbindung des Aethylphosphins, gleichzeitig aber auch die Jodwasserstoffverbindung des Diäthylphosphins. Behandelt man die Masse mit Wasser, so wird die erstgenannte Verbindung zersetzt, und Aethylphosphin destillirt über.

Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von durchdringendem scheusslichen Geruch, leichter wie Wasser, bei + 25° siedend, von neutraler Reaction. Seine Dämpfe entzünden sich mit Chlor, Brom und rauchender Salpetersäure. Vereinigt sich sehr leicht mit Schwefel und Sauerstoff und liefert mit Säuren krystallisirbare Salze. Das salzsaure Salz giebt mit Platinchlorid ein prächtig krystallisirendes Doppelsalz.

Diäthylphosphin: $C_4 H_{11} P = \left.\begin{matrix} C_2 H_5{}' \\ C_2 H_5{}' \\ H \end{matrix}\right\} P,$

bildet sich neben Aethylphosphin bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Diäthylphosphin.

Jodphosphonium und Zinkoxyd, und ist als jodwasserstoffsaures Salz durch Wasser, welches das Aethylphosphin in Freiheit setzt, nicht zersetzbar, wohl aber durch Behandlung des Rückstandes von der Destillation mit Wasser durch Alkalien.

Dem Aethylphosphin sehr ähnliche, aber erst bei 85° siedende Flüssigkeit, von sehr penetrantem, aber verschiedenem Geruche. Verhält sich im Uebrigen wie die Monäthylbase. Seine Salze krystallisiren schwierig.

$$\textbf{Triäthylphosphin:}\ C_6H_{15}P = \left.\begin{matrix} C_2H_5' \\ C_2H_5' \\ C_2H_5' \end{matrix}\right\} P,$$

erhält man beim Erhitzen von Jodphosphonium und absolutem Alkohol auf 160° in zugeschmolzenen Glasröhren:

$$3\left(\left.\begin{matrix} C_2H_5' \\ H \end{matrix}\right\} O\right) + \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} PHJ = \left.\begin{matrix} C_2H_5' \\ C_2H_5' \\ C_2H_5' \end{matrix}\right\} P, HJ + 3H_2O$$

ebenso aber auch in analoger Weise, wie Trimethylphosphin bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Phosphorchlorür.

Triäthylphosphin. Farblose, durchsichtige, äusserst bewegliche Flüssigkeit von starkem Lichtbrechungsvermögen und 0·812 specif. Gewicht. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether; riecht durchdringend, fast betäubend, verdünnt sehr ähnlich den Hyacinthen. Bei längerer Einwirkung bewirkt der Geruch Kopfweh und Schlaflosigkeit. Das Triäthylphosphin siedet bei 127·5° C., kann aber nur in einer sauerstofffreien Atmosphäre unzersetzt destillirt werden, da es sehr begierig Sauerstoff anzieht. Mit Sauerstoff bildet es sogleich dicke weisse Dämpfe, und entzündet sich damit sogar zuweilen. Mit Sauerstoff gemengt, bildet sein Dampf ein explosives Gemenge. Ebenso entzündet es sich im Chlorgase.

Das Triäthylphosphin ist ohne Wirkung auf Pflanzenfarben, an der Luft aber wird es sauer, indem es sich oxydirt. Mit Säuren verbindet es sich langsam aber unter beträchtlicher Wärmeentwickelung, die sich sogar bis zur Entzündung steigern kann. Die meisten der Verbindungen mit Säuren sind krystallisirbar, aber sehr zerfliesslich. Die salzsaure Verbindung bildet mit Platinchlorid ein Doppelsalz.

Verbindungen des Triäthylphosphins. Triäthylphosphin vereinigt sich mit Aethyljodid direct zu Teträthylphosphoniumjodid: $(C_2H_5')_4PJ$, ein weisses Krystallpulver, welches mit Silberoxyd und Wasser behandelt, durch Substitution von J durch OH (Hydroxyl, Wasserrest) nach der uns schon geläufigen Formelgleichung

Teträthylphosphoniumhydroxyd. **Teträthylphosphoniumhydroxyd:** $(C_2H_5')_4POH$, liefert. Die Eigenschaften dieser Verbindung entsprechen jenen des Teträthyliumhydroxydes und Tetramethylphosphoniumhydroxydes. Ist sehr zerfliesslich, schmeckt bitter und zieht aus der Luft begierig Kohlensäure an. Mit Säuren bildet es krystallisirbare Salze, mit Platinchlorid giebt

die salzsaure Lösung eine orangegelbe Doppelverbindung. Aehnliche Verbindungen giebt auch Goldchlorid.

8. *Sulfonsäuren des Aethyls.*

Aethylsulfonsäure: $C_2H_6SO_3 = C_2H_5 . SO_3H$.
(Aethyldithionsäure)

Man erhält diese Säure beim längeren Erwärmen von Aethyljodid mit schwefligsaurem Kalium nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5' \\ J \end{matrix}\right\} + K_2SO_3 = C_2H_5'.SO_3K + KJ$$

Jodäthyl — Schwefligsaures Kalium — Aethylsulfonsaures Kalium — Jodkalium

Die freie Säure, ölartige, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Flüssigkeit, bei niederer Temperatur krystallinisch erstarrend, sehr sauer schmeckend und sehr beständig. Die Salze meist in Wasser leicht löslich und krystallisirbar. Beim Schmelzen mit Kalihydrat gehen sie in schwefligsaures und schwefelsaures Kalium über. Aethylsulfonsäure.

Bildet sich auch bei der Oxydation von Aethylsulfid und Aethylmercaptan mit rauchender Salpetersäure.

9. *Organometalle des Aethyls.*

Kaliumäthyl: $K'C_2H_5'$, und **Natriumäthyl:** $Na'C_2H_5'$, sind krystallisirbare, durch Wasser sich augenblicklich zersetzende, sehr unbeständige Verbindungen, welche man durch Einwirkung von Kalium oder Natrium auf Zinkäthyl erhält: $Zn(C_2H_5)_2 + 2K = 2(KC_2H_5) + Zn$. Kaliumäthyl.

Zinkäthyl: $Zn''(C_2H_5')_2$. Wenn Zink auf Jodäthyl bei höherer Temperatur einwirkt, so entsteht zunächst eine Verbindung von Jodäthyl mit Zink von der Formel C_2H_5JZn, welche sich bei fortgesetztem Erhitzen in Zinkäthyl und Jodzink umsetzt: Zinkäthyl.

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5' \\ J \end{matrix}\right\} Zn + \left.\begin{matrix} J \\ C_2H_5' \end{matrix}\right\} Zn = \left.\begin{matrix} C_2H_5' \\ C_2H_5' \end{matrix}\right\} Zn'' + \left.\begin{matrix} J \\ J \end{matrix}\right\} Zn''$$

2 Mol. Jodäthylzink — Zinkäthyl — Jodzink

Farblose, durchdringend riechende Flüssigkeit, bei 118° siedend, von 1·182 specif. Gewicht. Entzündet sich an der Luft von selbst und verbrennt mit leuchtender Zinkflamme. Wird von Wasser unter Bildung von Aethan und Zinkhydroxyd zersetzt.

Seine ätherische Lösung geht bei Luftzutritt in die Verbindung: $C_4H_{10}O, ZnO$ über, welche sich mit Wasser in Alkohol und Zinkhydroxyd umsetzt.

Mercuroäthyl: $Hg''(C_2H_5')_2$, durch Destillation von Quecksilberchlorid mit überschüssigem Zinkäthyl, oder besser durch Destillation eines Gemenges von Jodäthyl, Natriumamalgam und etwas Essigäther Mercuroäthyl.

dargestellt, ist eine schwere, farblose, unangenehm riechende, äusserst giftige, bei 159° siedende Flüssigkeit. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, leicht in Aether. Verwandelt sich mit einer weingeistigen Lösung von Sublimat behandelt, in Mercuroäthylchlorür, $Hg'' C_2 H_5 Cl$, demnach in das Chlorür des für sich nicht bekannten Mercuromonoäthyls, $Hg'' C_2 H_5$. Durch feuchtes Silberoxyd geht dieses Chlorür in Mercuräthylhydroxyd, $Hg'' C_2 H_5 O H$, eine in Wasser lösliche stark alkalische Flüssigkeit über, welche Metallsalzlösungen wie Kali fällt.

Aethyl und Arsen.

Arsenäthyle. Die Arsenäthyle sind den Arsenmethylverbindungen proportional zusammengesetzt. Doch ist Arsenmonäthyl noch nicht dargestellt.

Arsendiäthyl.

Arsendiäthyl; Aethylkakodyl: $As (C_2 H_5')_2$, ist ein gelbliches, knoblauchartig riechendes, in Wasser unlösliches Liquidum, in Alkohol und Aether leicht löslich, und zwischen 185 bis 195° C. siedend. Bei Zutritt der Luft entzündet es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur. Verbindet sich mit Sauerstoff, Chlor, Brom, Jod und Schwefel, und ist wegen seiner grossen Affinität zum Sauerstoff ein kräftiges Reductionsmittel. Es reducirt die Oxyde der edlen Metalle, und reducirt Schwefelsäure zu schwefliger Säure.

Seine Verbindungen sind im Allgemeinen denen des Methylkakodyls entsprechend, jedoch weniger vollständig studirt.

Arsentriäthyl.

Arsentriäthyl: $As (C_2 H_5')_3$ oder $\left.\begin{matrix} C_2 H_5' \\ C_2 H_5' \\ C_2 H_5' \end{matrix}\right\} As$. Farblose, bewegliche
(Triäthylarsin)

Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, sich in ihren Löslichkeitsverhältnissen dem Arsendiäthyl gleich verhaltend. Siedet bei 140° C., wird aber dabei zum Theil zersetzt. Raucht an der Luft und oxydirt sich. Salpetersäure verwandelt es in salpetersaures Triäthylarsinoxyd, mit Jodäthyl vereinigt es sich direct zu Arsenäthyliumjodid und dieses geht durch Behandlung mit Silberoxyd unter Bildung von Silberoxyd in:

Tetrăthylarsoniumhydroxyd.

Tetrăthylarsoniumhydroxyd: $As (C_2 H_5')_4 (O H)$

über, welches beim Eindampfen als weisse zerfliessliche Masse zurückbleibt. Es besitzt alkalische Reaction, zieht Kohlensäure aus der Luft an und neutralisirt Säuren vollständig. Die Arsenäthyle bilden sich, wenn eine Legirung von Arsen und Natrium in einer Kohlensäureatmosphäre mit Jodäthyl destillirt wird. Das Triäthylarsin destillirt zuerst, bei 140°, dann folgt bei 190° Arsendiäthyl.

Triäthylstibin.

Antimontriäthyl: $Sb (C_2 H_5')_3$ oder $\left.\begin{matrix} C_2 H_5' \\ C_2 H_5' \\ C_2 H_5' \end{matrix}\right\} Sb$. Wasserhelle, dünne
(Triäthylstibin)

Flüssigkeit von 1,324 specif. Gew., bei 158° C. siedend. Riecht zwiebelartig, raucht an der Luft und verbrennt bald mit leuchtender Flamme.

In Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. Es oxydirt sich schon beim Stehen seiner alkoholischen Lösung an der Luft.

Bildet sich bei der Destillation von Antimonkalium mit Jodäthyl in einer Kohlensäureatmosphäre. Seine Verbindungen sind jenen des Trimethylstibins vollkommen analog. Dasselbe gilt für das Stibäthyliumhydroxyd, $Sb(C_2H_5)_4OH$.

Wismuthtriäthyl: $Bi(C_2H_5')_3$, ist eine unangenehm riechende, selbstentzündliche Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Vereinigt sich direct mit Jod. Seine alkoholische Lösung mit Salzsäure und Quecksilberchlorid versetzt, giebt Quecksilberäthylchlorür: $Hg''(C_2H_5)Cl$ und Wismuthmonäthylchlorür. Wismuthtriäthyl.

Das Wismuthtriäthyl erhält man bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Wismuthnatrium.

Aluminiumäthyl: $Al(C_2H_5')_3$ ist nur in Verbindung mit Jodaluminium als eine farblose, durchdringend riechende, bei etwa 340° C. siedende Flüssigkeit bekannt, welche an der Luft stark raucht, und Wasser explosionsartig zersetzt. Verbrennt in Sauerstoffgas und in Chlorgas mit violetter Flamme. Wird bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Aluminium unter starkem Drucke in höherer Temperatur erhalten. Aluminiumäthyl.

Bortriäthyl: $Bo(C_2H_5')_3$. Farblose, bewegliche, heftig riechende, bei 95° C. siedende Flüssigkeit von 0·69 specif. Gew., an der Luft sich von selbst entzündend und mit grüner, russender Flamme verbrennend; bei nur allmählichem Luftzutritt oxydirt es sich zu einer bei 125° C. siedenden Flüssigkeit, deren empirische Formel $Bo(C_2H_5)_3O_2$ ist, und die mit Wasser sogleich in Alkohol, und eine Verbindung von der Formel $Bo(C_2H_5)_2O_2$ zerfällt. Mit Ammoniak verbindet sich das Bortriäthyl zu $NH_3, Bo(C_2H_5)_3$, einer öligen Flüssigkeit. Bortriäthyl.

Man erhält das Bortriäthyl durch Behandlung von Borsäureäthyläther mit Zinkäthyl.

Stannäthyle. Zinnäthyle. Die Aethylverbindungen des Zinns gehen den Methylverbindungen dieses Metalls genau parallel, und stimmen damit auch in ihren Eigenschaften sehr nahe überein. Stannäthyle.

Stanndiäthyl: $Sn^{IV}(C_2H_5')_2$, ist ein farbloses, dickflüssiges Oel von 1.558 specif. Gewicht. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Beim Erhitzen zerfällt es in metallisches Zinn und Stanntetäthyl: Stanndiäthyl.

$$2(Sn^{IV}[C_2H_5]_2) = Sn^{IV}(C_2H_5)_4 + Sn$$

Man erhält das Stanndiäthyl bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Zinnnatrium, wobei sich Stanndiäthyl- und Stanndiäthyljodid bilden. Die ätherische unter Luftabschluss bereitete Lösung beider, giebt nach dem Abdestilliren des Aethers, beim Versetzen mit Alkohol und Eindampfen Stanndiäthyl und Stanntriäthyl im freien Zustande.

Verhält sich als zweiwerthiges Radical und verbindet sich mit 1 Atom Sauerstoff und mit 2 At. Chlor, Brom, Jod etc. zu zum Theil krystallisirbaren Verbindungen.

Stanntriäthyl.

Stanntriäthyl: $Sn^{IV}(C_2H_5')_3$, ist eine farblose, ölige, in Alkohol unlösliche, bei der Destillation sich theilweise zersetzende Flüssigkeit. Verhält sich als einwerthiges Radical, welches sich schon in der Kälte und direct mit Sauerstoff, Brom, Chlor und Jod verbindet.

Man erhält das Stanntriäthyl bei der Behandlung der Stanndiäthyl und Stanntriäthyl enthaltenden ätherischen Lösung des Productes der Einwirkung von Jodäthyl auf Zinnnatrium (80 Thle. Zinn, 20 Thle. Natrium); man fällt mit Alkohol das darin unlösliche Stanntriäthyl aus, während Stanndiäthyl gelöst bleibt, und aus der alkoholischen Lösung durch Wasser abgeschieden wird.

Stannteträthyl.

Stannteträthyl: $Sn^{IV}(C_2H_5')_4$. Klare, farblose, bei 180° bis 181° C. siedende Flüssigkeit von ätherartigem Geruch und 1·187 specif. Gew., bildet sich beim Erhitzen von Stanndiäthyl, bei der Einwirkung von Stanndiäthyljodid auf Zinkäthyl, endlich bei der Behandlung von Zinkäthyl mit Zinnchlorid. Verhält sich als eine gesättigte Verbindung und nimmt weitere Elemente nicht auf. Jod und Brom entfernen vielmehr daraus einen Theil des Aethyls, und führen es in Stanntriäthyl über.

Bleiäthyle.

Bleiäthyle. Von derartigen Verbindungen, in welchen das sonst zweiwerthige Blei vierwerthig fungirt, kennt man:

Bleitriäthyl.

Bleitriäthyl: $Pb(C_2H_5')_3$, ist im isolirten Zustande noch wenig bekannt. Es ist eine an der Luft nicht rauchende Flüssigkeit, welche mit Jod und Brom explodirt. An der Luft oxydirt sie sich zu Bleitriäthylhydroxyd.

Man erhält das Bleitriäthyl bei der Einwirkung von Jodäthyl auf eine Legirung von Blei und Natrium.

Das Bleitriäthyl ist ein einwerthiges Radical, und vereinigt sich mit Chlor und Sauerstoff zu Verbindungen, welche dem Sättigungsverhältniss $Pb R_4'$ entsprechen.

Bleiteträthyl.

Bleiteträthyl: $Pb(C_2H_5')_4$, dem höchsten Sättigungsverhältniss des Bleies entsprechend, ist aus diesem Grunde auch kein Radical, d. h. es ist nicht fähig, weitere Elemente oder Radicale aufzunehmen. Es stellt eine farblose, an der Luft nicht rauchende Flüssigkeit dar, die bei 200° C. unter partieller Zersetzung siedet, und beim Erhitzen an der Luft mit orangegelber, am Rande grüngesäumter Flamme verbrennt. Specif. Gewicht 1·62.

Man erhält das Bleiteträthyl am einfachsten durch Behandlung von trockenem Chlorblei mit Zinkäthyl und Destillation.

Telluräthyl.

Telluräthyl; Tellurdiäthyl: $Te(C_2H_5')_2$. Rothe schwere Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Siedet noch unter 100° C. und ist leicht entzündlich. Es verbrennt mit weisser Flamme. Diese Verbindung verhält sich ebenfalls wie ein zweiwerthiges Radical, und verbindet sich mit Sauerstoff, Chlor, Jod u. s. w. Tellur fungirt daher darin vierwerthig.

Man erhält das Telluräthyl bei der Destillation von Tellurkalium mit äthylschwefelsaurem Kalium, sonach ganz analog dem Aethylsulfid, von dem es

aber im chemischen Verhalten sich ebensoweit entfernt, als das Tellur in dem seinigen sich den Metallen nähert.

Siliciumäthyl; Siliciumtetraäthyl: Si $(C_2 H_5')_4$. Farblose, sehr leichte, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, mit leuchtender Flamme unter Verbreitung eines weissen, aus Kieselsäure bestehenden Rauches verbrennend. Wird von concentrirter Kalilauge nicht angegriffen. Siliciumäthyl.

Verhält sich im Allgemeinen wie eine gesättigte Verbindung. Behandelt man es mit Chlor, so tritt kein Aethyl aus, sondern es entstehen gechlorte Substitutionsproducte, zunächst eine Verbindung, in welcher 1 Atom H durch 1 Atom Chlor ersetzt ist: Si $(C_2 H_5)_3 (C_2 H_4 Cl)$, eine bei 185° siedende Flüssigkeit.

Gechlorte Derivate der Aethylverbindungen.

In der Reihe der Aethylverbindungen entstehen durch die Einwirkung des Chlors zahlreiche Substitutionsproducte, die jedoch, so theoretisch interessant auch ihre Beziehungen sind, von keiner praktischen Bedeutung erscheinen, daher es für den Zweck unseres Lehrbuches genügen wird, nur das Allgemeine darüber mitzutheilen. Gechlorte Derivate der Aethylverbindungen.

So bildet sich durch Einwirkung von Chlor auf Aethyläther: $C_4 H_9 Cl O$ (Monochloräther), $C_4 H_8 Cl_2 O$ (Bichloräther) und $C_4 H_6 Cl_4 O$ (Tetrachloräther). Einwirkung des Chlors auf Aether,

Auch das Chloräthyl giebt mit Chlor behandelt Substitutionsproducte, indem allmählich sämmtlicher Wasserstoff darin durch Chlor vertreten wird. Es sind auf diese Weise dargestellt: $C_2 H_4 Cl_2$ (Aethylidenchlorid), $C_2 H_3 Cl_3$ (zweifach gechlortes Chloräthyl), $C_2 H Cl_4$ (dreifach gechlortes Chloräthyl), $C_2 H Cl_5$ (vierfach gechlortes Chloräthyl), endlich $C_2 Cl_6$ (Kohlenstoffsesquichlorid): auf Chloräthyl.

$$C_2 (H_4 Cl') \atop Cl \Big\} \qquad C_2 (H_3 Cl_2') \atop Cl \Big\} \qquad C_2 (H_2 Cl_3') \atop Cl \Big\} \qquad C_2 (H Cl_4') \atop Cl \Big\} \qquad C_2 Cl_5' \atop Cl \Big\}$$

Einfach- Zweifach- Dreifach- Vierfach- Fünffach-
gechlortes Chloräthyl.

Das vierfach gechlorte Chloräthyl, das Tetrachloräthylchlorid, oder ein Gemenge dieses mit dem Trichloräthylchlorid, wurde früher zu örtlichen Anästhesirungen unter dem Namen *Aether anaestheticus* vielfach ärztlich angewendet. Es ist eine klare, farblose Flüssigkeit von ätherisch-aromatischem Geruch und süsslich brennendem Geschmack. Sein Siedepunkt schwankt zwischen + 110° und 130° C. Sein specif. Gewicht ist = 1·6. *Aether anaestheticus.*

Durch die Einwirkung des Chlors auf Alkohol bilden sich verschiedene Producte, unter anderen auch Chloral, worauf wir später näher eingehen werden. Einwirkung des Chlors auf Alkohol,

Aehnliche Substitutionsproducte durch Chlor, Brom und Jod entstehen aus den Aethylaminen, z. B. $C_2 H_5 Cl_2 N$ (Bichloräthylamin), $C_2 H_5 Br_2 N$ (Bibromäthylamin), $C_2 H_5 J_2 N$ (Bijodäthylamin) u. s. w. auf Aethylamin.

Propylreihe.

Stammkohlenwasserstoff: Propan: C_3H_8.

Propan.

Im Petroleum enthalten. Ausserdem aus Propyljodid (und Isopropyljodid) durch Einwirkung von Zink und Salzäure darstellbar. Farbloses, brennbares, unter — 17^0 zu einer Flüssigkeit verdichtbares Gas.

Radical: Propyl C_3H_7'.

Unter der Voraussetzung, dass im Methan und Aethan alle Wasserstoffatome gleichwerthig sind, kann von Isomerien der Radicale Methyl, CH_3' und Aethyl, C_2H_5', nach der Theorie der chemischen Structur nicht die Rede sein, und in der That kennt man auch solche nicht. Anders aber verhält es sich mit dem Propyl, C_3H_7. Hier sieht die Theorie zwei isomere Atomgruppen der Formel C_3H_7' als einwerthig fungirende Radicale voraus, nämlich:

$$\text{I.}\ \left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2\cdot \end{array}\right. \quad \text{und} \quad \text{II.}\ \left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH\cdot \\ | \\ CH_3 \end{array}\right.$$

Propyl — Isopropyl

Bei I. befindet sich die ungesättigte Valenz an einem Endkohlenstoffatome, welches noch zwei Wasserstoffatome gebunden enthält; bei II. an dem mittleren Kohlenstoffatome, an welchem sonach nur ein Wasserstoffatom angelagert ist (vergl. S. 36).

Die Verbindungen beider Radicale sind thatsächlich bekannt; I. liefert den normalen Propylalkohol, II. den secundären (Isopropylalkohol).

Propylalkohole.

C_3H_8O.

$$\text{I. Normaler Propylalkohol} = \left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2OH \end{array}\right.$$

Normaler Propylalkohol.

Dem Aethylalkohol ähnlich riechende Flüssigkeit von 0·813 specif. Gewicht bei 13°, bei 97° C. siedend. Mit Wasser mischbar. Scheint mit diesem ein Hydrat zu bilden, welches constant bei 87·5° C. siedet. Dreht die Polarisationsebene (— 5°) nach links. Chlorcalcium scheidet ihn aus der wässerigen Lösung als obenaufschwimmende Schicht ab.

Bei der Behandlung mit oxydirenden Agentien geht er in Propionaldehyd:

$$\left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2OH \end{array}\right. + O = \left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COH \end{array}\right. + H_2O$$

Propylalkohol — Propionaldehyd

dieser aber unter Sauerstoffaufnahme in Propionsäure über:

$$\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COH \end{matrix}\right. + O = \left\{\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix}\right.$$

Propionaldehyd — Propionsäure

Normaler Propylalkohol ist im sogenannten Vorlaufe, d. h. den zuerst übergehenden Parthien gewisser Fuselöle aus Weintrestern, Runkelrübenspiritus und Fruchtbranntwein enthalten, und kann daraus gewonnen werden, indem man dieselben der fractionirten Destillation unterwirft, und die zwischen 85 bis 110° C. übergehenden Antheile durch Behandlung mit amorphem Phosphor und Brom in die entsprechenden Bromide verwandelt; man trennt diese durch fractionirte Destillation, wobei das bei dem constanten Siedepunkt 71° C. Uebergehende reines Propylbromid darstellt; verwandelt dieses durch Erhitzen mit Kaliumacetat in essigsaures Propyl, und zersetzt dieses durch Kalilauge. Die Reactionen, nach welchen diese Umsetzungen erfolgen, finden ihren Ausdruck in nachstehenden Formelgleichungen: Vorkommen.

$$\left.\begin{matrix} C_3H_7' \\ Br \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C_2H_3O' \\ K \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} C_2H_3O' \\ C_3H_7' \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} K \\ Br \end{matrix}\right\}$$

Propylbromid — Kaliumacetat — Propylacetat — Bromkalium

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3O' \\ C_3H_7' \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} C_3H_7' \\ H \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} C_2H_3O' \\ K \end{matrix}\right\} O$$

Propylacetat — Kalihydrat — Propylalkohol — Kaliacetat

Der noch wasserhaltige Alkohol wird durch Pottasche und zuletzt durch Destillation über Aetzbaryt völlig entwässert.

Auch bei der Behandlung von Propionaldehyd mit Wasserstoff *in statu nascendi*: $C_3H_6O + 2H = C_3H_8O$, so wie bei der Behandlung von Allylalkohol mit Kalihydrat erhält man normalen Propylalkohol.

Die Derivate des Propylalkohols sind denen des Methyl- und Aethylalkohols vollkommen analog, aber viel weniger studirt. Wir erwähnen davon: Derivate des normalen Propylalkohols.

Propyläther, $(C_3H_7)_2O$, leicht bewegliche, bei 86° C. siedende, ätherisch riechende Flüssigkeit.

Propylchlorid, C_3H_7Cl, bei 52° C. siedendes Liquidum.

Propylbromid, C_3H_7Br, bei 71° C. siedendes Liquidum. Specif. Gewicht 1,388.

Propyljodid, C_3H_7J, ebenfalls flüssig. Siedet bei 102° C. Specif. Gewicht 1,782.

Propylacetat, $\left.\begin{matrix} C_3H_7' \\ C_2H_3O' \end{matrix}\right\} O$, fruchtartig riechende Flüssigkeit, bei 102° C. siedend. Specif. Gew. 0,913.

Propylamin, $C_3H_7 . H_2N$. Mit dem Trimethylamin isomer. Wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit von starkem, an Ammoniak erinnerndem Geruch, in Wasser unter starker Wärmeentwickelung in grosser Menge löslich. Siedet bei 49,7° C. und verbrennt an der Luft erhitzt mit leuchtender Flamme. Starke Base, mit Säuren zerfliessliche, aber krystallisirbare Salze liefernd. Das Platindoppelsalz stellt dunkelgelbe, klinorhombische Tafeln dar. Wird durch Einwirkung von Propyljodid auf Ammoniak, durch Behandlung von Propionitril

(s. weiter unten) mit Wasserstoff *in statu nascendi*, $C_3H_5N + 4H = C_3H_9N$, endlich bei der Destillation von cyansaurem Propyl mit Kalihydrat erhalten.

II. Isopropylalkohol (Secundärer Propylalkohol)

$$\text{Isopropylalkohol (Secundärer Propylalkohol)} = \begin{cases} CH_3 \\ CHOH \\ CH_3 \end{cases}$$

Isopropylalkohol.

Farblose, bei + 85° C. siedende Flüssigkeit von 0·971 specif. Gew. bei + 15°. Mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen, wird bei — 20° C. noch nicht fest, ist optisch inactiv, und wird aus der wässerigen Lösung durch kohlensaures Kalium abgeschieden. Verbindet sich mit Chlorcalcium zu einer festen Verbindung. Liefert zusammengesetzte Aetherarten, Haloidäther, Aethersäuren, unterscheidet sich aber vom isomeren Propylalkohol und überhaupt allen wahren einwerthigen Alkoholen dadurch, dass er bei der Behandlung mit oxydirenden Agentien keine eigenthümliche Säure und auch kein eigenthümliches Aldehyd, sondern Aceton liefert:

$$\underset{\text{Isopropylalkohol}}{\begin{cases} CH_3 \\ CHOH \\ CH_3 \end{cases}} + O = \underset{\text{Aceton}}{\begin{cases} CH_3 \\ CO \\ CH_3 \end{cases}} + \underset{\text{Wasser}}{\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O}$$

Bildungsweisen.

Der Isopropylalkohol wird auf mehrfache Weise erhalten. Seine einfachste Bildung ist die aus Aceton durch Behandlung desselben mit Natriumamalgam (H *in statu nascendi*):

$$\begin{cases} CH_3 \\ CO \\ CH_3 \end{cases} + 2H = \begin{cases} CH_3 \\ CHOH \\ CH_3 \end{cases}$$

Auch Acroleïn und Dichlorhydrin gehen durch Wasserstoff *in statu nascendi* in Isopropylalkohol über.

Derivate des Isopropylalkohols.

Von Derivaten des Isopropylalkohols erwähnen wir:

Isopropyläther, $(C_3H_7)_2O$, ätherisch riechende, bei 60°C. siedende, leicht bewegliche Flüssigkeit.

Isopropylchlorid, $C_3H_7'Cl$, leichte, bewegliche Flüssigkeit von 0·874 specif. Gew. und + 36 bis + 38° C. Siedpunkt.

Isopropylbromid, $C_3H_7'Br$, dem Bromoform ähnlich riechende Flüssigkeit von 1·32 specif. Gew. und + 60 bis + 63° C. Siedpunkt.

Isopropyljodid, $C_3H_7'J$, farblose, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit, von 1·73 specif. Gew. bei 0° und + 89° C. Siedpunkt. Bildet sich bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Isopropylalkohol, auf Glycerin und auf Propylen; am reichlichsten bei der Einwirkung von Jod und Phosphor auf Glycerin. Entwickelt mit Zink und Salzsäure erwärmt Propan; das letztere aber giebt mit Chlor behandelt, neben chlorreicheren Producten normales Propylchlorid, aus welchem normaler Propylalkohol erhalten werden kann. Es ist daher möglich, secundäre Alkohole und ihre Derivate in primäre überzuführen.

Den Uebergang im gegebenen Falle versinnlichen nachstehende Formelgleichungen:

$$\begin{cases} CH_3 \\ | \\ CHJ \\ | \\ CH_3 \end{cases} + 2H = \begin{cases} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_3 \end{cases} + HJ$$

Isopropyljodid — Propan

$$\begin{cases} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_3 \end{cases} + 2Cl = \begin{cases} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2Cl \end{cases} + HCl$$

Propan — Normales Propylchlorid

Isopropylamin, $C_3H_7 . H_2N$, farblose, ammoniakalisch riechende Flüssigkeit bei + 32° C. siedend. Specif. Gew. 0·69.

Butylreihe.

Die Verbindungen dieser Reihe lassen sich auf zwei isomere Stammkohlenwasserstoffe: C_4H_{10}, zurückführen, welche beide für sich bekannt sind:

Butan und Trimethylmethan.

Die Structur dieser Kohlenwasserstoffe lässt sich durch nachstehende aufgelöste Formeln ausdrücken:

$$\begin{cases} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_3 \end{cases} \qquad \begin{matrix} CH_3 \quad CH_3 \\ \diagdown \; \diagup \\ CH \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$$

Butan — Trimethylmethan

Im Butan sind die Kohlenstoffatome, mit je einer Valenz sich gegenseitig bindend, kettenförmig aneinander gereiht. Im Trimethylmethan dagegen sind an ein Kohlenstoffatom drei Methylgruppen und ein Wasserstoffatom angelagert.

1. Butan (Diäthyl). Farbloses, mit leuchtender Flamme brennbares Gas, bei + 1°C. zu einer leicht beweglichen sehr leichten Flüssigkeit (specif. Gew. 0·6) verdichtbar. Ist im amerikanischen Petroleum und im Kohlenleuchtgas enthalten. Bildet sich bei der Einwirkung des Sonnenlichts auf Jodäthyl, und bei der Einwirkung des Zinks auf eine ätherische Lösung von Jodäthyl in höherer Temperatur. Butan.

2. Trimethylmethan. Dem Butan sehr ähnliches coërcibles Gas, sich aber erst bei — 17° zu einer Flüssigkeit verdichtend. Trimethylmethan.

Radical Butyl: C_4H_9'.

Aus der Constitution des Butans und Dimethylmethans folgt, dass beide Kohlenwasserstoffe je zwei isomere einwerthige Radicale liefern können, nämlich:

I.	II.	III.	IV.
$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 \cdot$	$CH_3 - CH \cdot - CH_2 - CH_3$	$(CH_3)_2 CH - CH_2 \cdot$	$(CH_3)_2 C \cdot - CH_3$
Normales Butyl	Secundäres Butyl	Tertiäre Butyle	

In der That kennt man vier Butylalkohole: zwei primäre, einen secundären und einen tertiären.

Butylalkohole.

$C_4 H_{10} O$.

I. Normaler Butylalkohol $= \begin{cases} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH_2 OH \end{cases}$

Normaler Butylalkohol.

Farblose, geistig riechende Flüssigkeit von 0·8242 specif. Gew. bei 0°, bei 716° siedend. Mit Wasser wenig mischbar und nur in bedeutendem Ueberschusse desselben löslich. Giebt mit Natrium ein krystallisirbares Butylat, und liefert bei der Oxydation Butylaldehyd und normale Buttersäure.

Bildungsweisen.

Normaler Butylalkohol bildet sich bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Butylaldehyd nach der Gleichung ($C_4 H_8 O + 2 H = C_4 H_{10} O$). Auch bei der Behandlung eines Gemenges von Butyrylchlorid und Buttersäure mit Natriumamalgam kann normaler Butylalkohol dargestellt werden.

Derivate des normalen Butylalkohols.

Von seinen wenig studirten Derivaten führen wir an:

Butylchlorid, $C_4 H_9 Cl$, bei 77°C. siedende Flüssigkeit. Specif. Gew. 0·9074 bei 0°.

Butylbromid, $C_4 H_9 Br$, bei 100·4° C. siedende Flüssigkeit. Specif. Gew. 1·305 bei 0°.

Butyljodid, $C_4 H_9 J$, siedet bei 129·6° C. Specif. Gew. 1·643 bei 0°.

Die beiden letztgenannten Derivate geben bei der Behandlung mit weingeistiger Kalilösung und Silbersalzen Butylen, $C_4 H_8$, und

Butyläthyläther, $C_4 H_9 . C_2 H_5 . O$, eine bei 91·7°C. siedende Flüssigkeit von 0·7694 bei 0°.

Butylacetat, $\left.\begin{matrix} C_4 H_9' \\ C_2 H_3 O' \end{matrix}\right\} O$, bei 125° C. siedende Flüssigkeit von 0·9 specif. Gew. bei 0°.

Butylamin, $C_4 H_9 . H_2 N$, ammoniakalisches, bei 75·8° C. siedendes Liquidum.

Secundärer Butylalkohol (Butylenhydrat) $= \left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_3 \end{array}\right.$

Farblose, in Wasser ziemlich lösliche, aus der wässerigen Lösung durch kohlensaures Kalium abscheidbare Flüssigkeit von angenehm geistigem Geruch. Siedet bei 99°. Specif. Gewicht bei 0° 0·827. Geht als secundärer Alkohol mit oxydirenden Agentien behandelt nicht in Buttersäure über, sondern liefert ein Keton: Aethylmethylketon, welches bei fortgesetzter Einwirkung des Sauerstoffs sich in Essigsäure verwandelt: Secundärer Butylalkohol.

$$\left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_3 \end{array}\right. + O = \left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ C_2H_5 \end{array}\right. + \left.\begin{array}{l} H \\ H \end{array}\right\} O$$

Secundärer Butylalkohol Aethylmethylketon

1 Mol. Aethylmethylketon: C_4H_8O, liefert unter der Einwirkung von 3 At. Sauerstoff geradeauf 2 Mol. Essigsäure: $C_4H_8O + 3\,O = 2(C_2H_4O_2)$.

Der secundäre Butylalkohol spaltet sich beim Erhitzen auf 240 bis 250° in Butylen, C_4H_8, und Wasser, $(C_4H_{10}O = C_4H_8 + H_2O)$.

Das Jodid des secundären Butylalkohols bildet sich bei der Destillation des Erythrits (s. diesen weiter unten) mit Jodwasserstoff; dasselbe liefert mit Silberoxyd und Wasser behandelt, den Alkohol. Man erhält ihn ferner bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Aethylchloräther, ein Product der Einwirkung von Zinkäthyl auf zweifach gechlorten Aethyläther, wobei neben secundärem Butyljodid, Jodäthyl, freies Jod und Salzsäure auftreten. Das Jodid wird durch essigsaures Silber in Acetat, und dieses durch Behandlung mit Kali in den Alkohol verwandelt. Ebenso erhält man secundären Butylalkohol durch Behandlung von Butylenoxychlorür mit Natriumamalgam. Derivate desselben.

Secundäres Butyljodid, C_4H_9J, ist eine bei 119° siedende Flüssigkeit. Es entsteht auch aus normalem Butylalkohol, welcher demnach in secundären Butylalkohol übergeführt werden kann. Behandelt man normales Butyljodid mit Kalihydrat, so erhält man ein Butylen, welches secundäres Butyljodid liefert:

$$\left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2J \end{array}\right. + KHO = \left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH\cdot \\ | \\ CH_2\cdot \end{array}\right. + KJ + H_2O$$

Normales Butyljodid Butylen

$$\left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH\cdot \\ | \\ CH_2\cdot \end{array}\right. + HJ = \left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CHJ \\ | \\ CH_3 \end{array}\right.$$

Butylen Secundäres Butyljodid

Isobutylalkohol: (Gährungsbutylalkohol)

$$\begin{array}{c} CH_3 \quad CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ CH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

Isobutyl-Alkohol.

Farblose, zwischen 108 bis 109⁰ siedende Flüssigkeit von 0·805 specif. Gew. Ist in Wasser ziemlich löslich, daraus durch Salze wieder abscheidbar. Da er die Gruppe CH_2OH enthält, erscheint er als primärer Alkohol, und liefert bei der Oxydation die der normalen Buttersäure isomere Isobuttersäure. Letztere zerfällt bei fortgesetzter Oxydation in Essigsäure und Kohlensäure:

$$\begin{array}{c} CH_3 \quad CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ CH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + 2O = \begin{array}{c} CH_3 \quad CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ CH \\ | \\ COOH \end{array} + H_2O$$

Isobutylalkohol — Isobuttersäure

Isobutylalkohol findet sich im Vorlaufe derselben Fuselöle, in welchen normaler Propylalkohol vorkommt (vergl. S. 124) und wird aus diesen in ganz analoger Weise rein erhalten.

Derivate desselben.

Seine Derivate sind denen des normalen Butylalkohols analog, aber durch niedrigere Siedepunkte ausgezeichnet. Isobutylchlorid siedet bei 64 bis 68⁰, Isobutylbromid bei 92⁰, Isobutyljodid bei 121⁰. Letzteres liefert bei der Behandlung mit Kali ein Butylen C_4H_8, aus welchem tertiärer Butylalkohol erhalten wird.

Tertiärer Butylalkohol: (Trimethylcarbinol)

$$CH_3 - \overset{CH_3}{\underset{OH}{C}} - CH_3 \quad \text{oder:} \quad C\begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \\ OH \end{cases}$$

Tertiärer Butylalkohol.

Lange doppeltbrechende Nadeln oder rhombische Tafeln von campherartigem Geruch, bei 25⁰ schmelzend und bei 82·5⁰ siedend. Zieht leicht Wasser an und wird dann flüssig. Specif. Gewicht des flüssigen bei + 30⁰ 0·7788. Bildet mit Wasser ein Hydrat $2(C_4H_{10}O) + H_2O$, welches bei 0⁰ noch flüssig ist und bei 80⁰ siedet. Das Trimethylcarbinol lässt sich nur durch Aetzbaryt völlig entwässern. Liefert mit Jodwasserstoff bei 98 bis 99⁰ siedendes Trimethylcarbinoljodid, $C(CH_3)_3J$ welches beim Erwärmen in Jodwasserstoff und Pseudobutylen: C_4H_8, zerfällt. Auch zusammengesetzte Aetherarten dieses Alkohols sind dargestellt. Bei der Oxydation liefert er: Essigsäure, Propionsäure und Kohlensäure.

Trimethylcarbinol bildet sich bei der Einwirkung von überschüssigem Zinkmethyl auf Acetylchlorid, wobei sich nach einiger Zeit eine dickflüssige Masse bildet, eine Verbindung von 1 Mol. Acetylchlorid und 2 Mol. Zinkmethyl, welche bei der Behandlung mit Wasser unter Entwickelung von Grubengas und Abscheidung von Zinkoxydhydrat, Trimethylcarbinol liefert.

Man erhält es ferner aus Isobutyljodid, indem man dieses mit Kali in Isobutylen überführt, welches mit Jodwasserstoff direct tertiäres Butyljodid liefert. Noch einfacher erhält man Trimethylcarbinol, wenn man das Isobutylen in concentrirte Schwefelsäure leitet, und hierauf nach dem Verdünnen mit Wasser destillirt.

Amylreihe.

Die Verbindungen dieser Reihe lassen sich auf drei isomere Stammkohlenwasserstoffe, C_5H_{12}, zurückführen, welche sämmtlich bekannt sind, nämlich Pentan, Dimethyläthylmethan und Tetramethylmethan. Ihre Structur versinnlichen nachstehende aufgelöste Formeln:

$$\begin{cases} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_3 \end{cases} \qquad \begin{array}{c} CH_3 \quad CH_3 \\ \diagdown \; \diagup \\ CH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_3 \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3 - C - CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

Pentan — Dimethyläthylmethan — Tetramethylmethan

Pentan ist eine farblose, ätherisch riechende, bei + 39° siedende Flüssigkeit. Im amerikanischen Petroleum und im leichten Steinkohlentheeröl enthalten. Pentan.

Dimethyläthylmethan (Amylhydrür), farblose, angenehm riechende, bei + 30° siedende und ebenfalls im amerikanischen Petroleum enthaltene Flüssigkeit. Bildet sich auch bei der Einwirkung von Zink und Wasser auf Amyljodid in hoher Temperatur und bei starkem Druck. Dimethyläthylmethan.

Tetramethylmethan. Leicht bewegliche Flüssigkeit unter + 9°; bei + 9·5° siedend. Bei — 20° krystallinisch erstarrend. Entsteht bei der Einwirkung von Zinkmethyl auf tertiäres Butyljodid. Tetramethylmethan.

Radical Amyl: C_5H_{11}'.

Nicht weniger wie 8 einwerthige Radicale dieser Formel und demgemäss 8 Alkohole der Formel $C_5H_{11}OH$ lassen sich nach der Theorie der chemischen Structur vorhersehen; wirklich bekannt sind fünf, zwei primäre, zwei secundäre und ein tertiärer. Am Genauesten studirt ist der Gährungsamylalkohol.

Amylalkohole.

$C_5H_{12}O$.

1. Gährungsamylalkohol:

$$\begin{array}{c} CH_3 \quad CH_3 \\ \diagdown \; \diagup \\ CH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von durchdringend widerlichem, zum Husten reizenden Geruch und brennenden Geschmack, wenig Gährungsamylalkohol.

löslich in Wasser, ertheilt selbem aber Fuselgeruch in hohem Grade, löslich in Alkohol und Aether. Siedet bei 132°, hat ein specifisches Gewicht von 0,825 bei 0°, ist entzündlich und brennt mit blauer Flamme. Auf Papier erzeugt er verschwindende durchscheinende, den Fettflecken ähnliche Flecken. Bis auf — 23° C. abgekühlt, erstarrt er krystallinisch. Ist giftig. In verdünntem Zustande wirkt er berauschend, in concentrirtem erzeugt er Husten, Respirationskrampf, Schwindel, Narcose. Als Gegengift wird Ammoniak empfohlen. Er lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach links ab.

Giftige Wirkungen desselben.

Die Zersetzungen, welche der Gährungsamylalkohol unter den Einwirkungen chemischer Agentien erleidet, sind denen der übrigen primären Alkohole analog. Durch Oxydationsmittel geht er zuerst unter Verlust von 2 H in Valeraldehyd, dann in Valeriansäure, die ihm entsprechende Säure, über.

Vorkommen und Bildung.

Vorkommen und Bildung. Der Gährungsamylalkohol ist der vorwiegende Bestandtheil des sogenannten Fuselöls, welches bei dem Rectificiren des Kartoffelbranntweins als Nebenproduct erhalten wird. Dasselbe destillirt, da es einen viel höheren Siedepunkt hat, wie der Weingeist, bei der Rectification zuletzt über, und wird in den Branntweinbrennereien für sich aufgesammelt. Der Weingeist enthält aber, so wie er im Grossen gewonnen wird, immer auch etwas davon, und erhält dadurch einen fuseligen Geruch, der namentlich dann besonders deutlich wird, wenn man etwas auf die Hand schüttet und verdunsten lässt, wobei man die Verdunstung durch Reiben mit den Händen beschleunigt. Auf diese Weise kann man auch den Fuselgehalt des gewöhnlichen Schnapses constatiren. Weingeist mit starkem Fuselgehalt erhält dadurch die Eigenschaft, durch Wasser getrübt zu werden. Durch Schütteln mit Knochenkohle kann man ihn entfuseln, d. h. das Fuselöl entziehen. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die stumpfe Betäubung, welche den Schnapsrausch charakterisirt und die schweren Nachwirkungen desselben, durch den Gehalt des gewöhnlichen Schnapses an Amylalkohol veranlasst sind.

Wird durch Gährung gebildet.

Der Amylalkohol ist unzweifelhaft ein Gährungsproduct und wird gleichzeitig mit dem Aethylalkohol durch Gährung des Zuckers erzeugt.

Darstellung.

Die Reindarstellung des Amylalkohols besteht darin, dass man das rohe käufliche Fuselöl durch Schütteln mit kalihaltigem Wasser von Weingeist und Säuren befreit und hierauf rectificirt. Zuerst, wenige Grade über 100° C., gehen Verunreinigungen: Wasser, Butylalkohol u. s. w. über, sowie aber die Temperatur auf 132° C. gestiegen ist, destillirt fast reiner Amylalkohol über, der durch wiederholte Rectificationen, zuletzt über Chlorcalcium, vollkommen rein erhalten wird.

Optisch inactiver Amylalkohol.

In dem Kartoffelfuselöl ist neben dem optisch activen Amylalkohol auch ein optisch inactiver in wechselnden Mengen enthalten. Man trennt beide durch Darstellung der amylschwefelsauren Barytsalze, und Benutzung der ungleichen Löslichkeit derselben (das optisch active Salz ist bedeutend löslicher in Wasser), noch besser aber dadurch, dass bei der

Destillation eines mit Natron, oder Kali oder Chlorcalcium gesättigten Gemisches beider Alkohole der optisch active vorzugsweise übergeht.

Derivate des Gährungsamylalkohols. Dieselben sind in grosser Anzahl bekannt und in allen Stücken denen des Methyl- und Aethylalkohols analog. Derivate des Gährungsamylalkohols.

Es sind dargestellt: Amyläther, bei 176° siedende Flüssigkeit, einige gemischte Aether: Amylmethyl- und Amyläthyläther, salpetersaures Amyl, bei 148° siedendes Liquidum, salpetrigsaures Amyl, Siedepunkt 96°. Wird als Heilmittel neuerer Zeit benutzt. Sein Dampf erregt heftige Kopfschmerzen, kohlensaures Amyl, Siedepunkt 224°, Amylschwefelsäure, Amylphosphorsäure und zahlreiche zusammengesetzte Aether mit organischen Säuren.

Die letzteren sind zum Theil durch lieblichen früchteähnlichen Geruch charakterisirt, und werden deshalb in der Parfümerie angewandt. Sie werden durch Destillation der Säuren oder ihrer Salze, in letzterem Falle nach Zusatz von Schwefelsäure mit Amylalkohol dargestellt und es ist von Interesse, dass man aus einer so übelriechenden Substanz, wie das Fuselöl, feine Wohlgerüche gewinnen kann. Die Aether des Amyls mit organischen Säuren sind zum Theil sehr wohlriechend und in der Parfümerie angewandt.

Weiterhin kennt man Amylchlorid, Siedep. 102°, Amylbromid, Siedep. 119°, Amyljodid, Siedep. 147°, Amylsulfid, bei 216° siedend, Amylmercaptan, Siedep. 120°, eine Amylsulfonsäure, Amylamine, weniger genau Phosphine und Organometalle des Amyls.

Auch die Darstellungsweisen dieser Derivate sind jenen der entsprechenden Methyl- und Aethylderivate vollkommen analog.

2. Normaler Amylalkohol: $\left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2OH \end{array}\right.$

Wird in analoger Weise wie der normale Butylalkohol, durch Behandlung von Valeraldehyd ($C_5H_{10}O$) mit Wasserstoff *in statu nascendi* erhalten. Weniger unangenehm wie der Gährungsamylalkohol riechende, bei 137° siedende Flüssigkeit von 0,8296 specif. Gew., bei 0°. Ist in Wasser wenig löslich und giebt mit Oxydationsmitteln behandelt, normale, von der gewöhnlichen etwas verschiedene Valeriansäure. Normaler Amylalkohol.

Von seinen Derivaten siedet das Chlorid bei 106°, das Bromid bei 128·7°, das Jodid bei 155·4°, das Acetat bei 148·4°.

3. Erster secundärer Amylalkohol: (Methylpropylcarbinol)

$$\left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_3 \end{array}\right.$$

Methylpropylcarbinol.

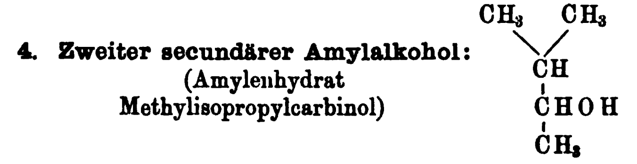
Wird erhalten, wenn man Isoamylen (Aethyl-Allyl), C_5H_{10}, mit Jodwasserstoff behandelt, wobei nach der Formelgleichung $C_5H_{10} + HJ = C_5H_{11}J$ das Jodid dieses Alkohols entsteht. Man verwandelt dieses durch Behandlung mit essigsaurem Silber in den Essigsäureäther, und diesen durch Destillation mit Kali in den Alkohol. Auch durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Methylpropylketon wird dieser Alkohol erhalten.

$$\left\{\begin{array}{l} C_3H_7 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{array}\right. + 2H = \left\{\begin{array}{l} C_3H_7 \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_3 \end{array}\right.$$

Methylpropylketon Secundärer Amylalkohol

Farblose, bei 120⁰ siedende, nicht unangenehm riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit von 0·825 specif. Gew. bei 0⁰. Liefert bei der Oxydation Methylpropylketon, bei andauernder Behandlung mit starken Oxydationsgemischen Essigsäure und Propionsäure.

Das Jodid siedet bei 146⁰.


4. Zweiter secundärer Amylalkohol: (Amylenhydrat Methylisopropylcarbinol)

$$\begin{array}{c} CH_3 \quad CH_3 \\ \diagdown\,\diagup \\ CH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

Methylisopropylcarbinol.

Bei der Einwirkung von Chlorzink auf Gährungsamylalkohol spaltet sich ein Kohlenwasserstoff C_5H_{10}, Amylen, ab, der mit Jodwasserstoff das Jodid des in Frage stehenden Alkohols liefert, welches mit feuchtem Silberoxyd behandelt, den Alkohol selbst liefert. Bei 104 bis 108⁰ siedende Flüssigkeit, beim Erhitzen auf 200⁰ in Wasser und Amylen zerfallend ($C_5H_{12}O = C_5H_{10} + H_2O$), daher der Name Amylenhydrat; liefert bei der Oxydation Kohlensäure und Essigsäure, daneben Ketone.

Das Jodid dieses Alkohols siedet bei 130⁰; das Amylamin (Isoamylamin) bei 78,5⁰ (Gährungsamylamin bei 95⁰).

Tertiärer Amylalkohol: (Aethyldimethylcarbinol)

$$C\left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \\ C_2H_5 \\ OH \end{array}\right. \quad \text{oder} \quad CH_3 - \overset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{\displaystyle OH}{C}} - CH_3$$

Tertiärer Amylalkohol.

Dieser in ähnlicher Weise wie Trimethylcarbinol aus Propionylchlorid und Zinkmethyl dargestellte Alkohol ist noch sehr wenig gekannt.

Er ist ein dickes, bis 101° siedendes Liquidum, welches bei der Oxydation nur Essigsäure liefert.

Hexylreihe.

Radical Hexyl. (Caproyl): $C_6 H_{13}'$.

Hexylalkohole: $C_6 H_{14} O$.

Wie wir bereits in der Erörterung der Structurtheorie hervorhoben, steigt mit der Anzahl der Kohlenstoffatome organischer Atomcomplexe die Anzahl der möglichen Isomerien; gleichzeitig aber wächst die Schwierigkeit, diese Isomerien zu deuten, und sie experimentell nachzuweisen. Wir werden daher bei den höheren Alkoholen, für welche alle diese Bemerkungen Gültigkeit haben, uns um so kürzer fassen können, als sie im Allgemeinen auch noch wenig studirt, und von keinem praktischen Interesse sind.

Es sind primäre, secundäre und tertiäre Alkohole dieser Formel bekannt.

Primäre Hexylalkohole.

Primäre Hexylalkohole hat man aus Capronaldehyd (durch Einwirkung von Wasserstoff *in statu nascendi*), aus Weintrebernfuselöl, aus Steinöl und aus dem Oele von *Heracleum giganteum*, worin der Essigäther eines Hexylalkohols neben dem Essigäther des Octylalkohols vorkommt, erhalten. Sie liefern alle eine Säure mit gleichem Kohlenstoffgehalt: Capronsäure, nach der typischen Reaction: $C_6 H_{14} O + 2 O = C_6 H_{12} O_2 + H_2 O$. Ihre Siedepunkte liegen zwischen 150 bis 156·6°. Der aus Capronaldehyd, der aus Steinöl und der aus Heracleumöl erhaltene scheinen identisch zu sein. Ihre sonstige Constitution, ob normal oder nicht, ist ungewiss.

Secundäre Hexylalkohole hat man aus Steinöl (neben primären) und aus Mannit dargestellt. Beide scheinen identisch zu sein, nämlich:

Secundärer Hexylalkohol: (Methylbutylcarbinol) $\left\{\begin{array}{l} C_4 H_9' \\ | \\ CHOH. \\ | \\ CH_3 \end{array}\right.$

Secundärer Hexylalkohol.

Dieser aus Mannit: $C_6 H_8 (OH)_6$, durch Einwirkung von Jodwasserstoff, wobei sich das bei 165·5° siedende Jodid bildet, dargestellte Alkohol ist am Genauesten studirt. Bei 137° siedende Flüssigkeit von 0·8327 specif. Gew. bei 0°. Liefert mit Schwefelsäure erhitzt Hexylen: $C_6 H_{12}$, und bei der Oxydation zuerst Methylbutylketon, $\left\{\begin{array}{l} C_4 H_9 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{array}\right.$, dann Kohlensäure, Essigsäure und Buttersäure.

Tertiäre Hexylalkohole.

Tertiäre Hexylalkohole hat man erhalten I. aus Chlorbutyryl und Zinkmethyl, II. aus Chloracetyl und Zinkäthyl, und III. aus Isochlorbutyryl und Zinkmethyl. Letzterer so gut wie nicht bekannt:

I.	II.
$C\begin{cases}CH_3\\CH_3\\C_3H_7\\OH\end{cases}$	$C\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5\\CH_3\\OH\end{cases}$
Dimethylpropylcarbinol. Dicke, farblose, bei 115⁰ siedende Flüssigkeit, bei der Oxydation Essigsäure und Propionsäure liefernd.	Diäthylmethylcarbinol. Aehnliches, bei 120⁰ siedendes Liquidum. Liefert bei der Oxydation Essigsäure.

Heptylreihe.

Radical: Heptyl, C_7H_{15}'.

Heptylalkohole: $C_7H_{16}O$

Heptylalkohole.

Heptylalkohole sind auf verschiedenen Wegen dargestellt, aber im Ganzen noch wenig gekannt.

Einen primären Heptylalkohol erhält man neben secundärem aus Pentan des Petroleums und Steinkohlentheers, indem man die Kohlenwasserstoffe in die Chloride verwandelt, und diese durch Behandlung mit essigsaurem Kalium in die Acetate überführt, diese endlich mit Kali destillirt.

Der primäre Heptylalkohol aus Pentan siedet bei 172⁰.

Einen zweiten primären Heptylalkohol erhält man aus Aethyl-Amyl, $\begin{cases}C_2H_5\\ \mid\\ C_5H_{11}\end{cases}$, aus Oenanthol (s. dieses), und aus Weintresternfuselöl. Er siedet bei 164 bis 165⁰.

Secundäre Heptylalkohole erhält man aus Pentan und aus Butyron. Der erstere bildet sich neben primärem; er siedet bei 160⁰. Letzterer wird bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Butyron $\begin{cases}C_3H_7\\ \mid\\ CO\\ \mid\\ C_3H_7\end{cases}$ erhalten und besitzt demnach wohl die Structur $\begin{cases}C_3H_7\\ \mid\\ CHOH.\\ \mid\\ C_3H_7\end{cases}$

Er siedet bei 149 bis 150⁰ und hat bei 25⁰ C. das specif. Gew. 0·814. Durch Oxydation wird er in Butyron zurückverwandelt.

Einen wahrscheinlich tertiären Heptylalkohol erhält man aus Oxyisocaprylsäure. Diese mit Wasser erhitzt, liefert einen Kohlenwasserstoff Pseudoheptylen: C_7H_{14}, welcher mit Jodwasserstoff in das Jodid verwandelt wird. Dieses mit feuchtem Silberoxyd und Wasser erhitzt, liefert den Alkohol. Er geht bei der Destillation zwischen 123 bis 132° über, riecht campherartig, ist wenig löslich in Wasser, und liefert bei der Oxydation kein Keton, sondern Säuren mit niedrigerem Kohlenstoffgehalt.

Ueber die Constitution aller dieser Alkohole, mit Ausnahme des aus Butyron erhaltenen secundären, lässt sich nichts aussagen.

Octylreihe.

Radical: Octyl, C_8H_{17}'.

Octylalkohole

$C_8H_{18}O$.

Es sind dargestellt:

Primärer Octylalkohol (wahrscheinlich normaler) und dann: Primärer Octylalkohol.

$$\begin{cases} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH_2OH \end{cases}$$

Wird aus dem ätherischen Oele von *Heracleum giganteum* und anderer *Heracleumarten*, welche den Essigäther dieses und eines Hexylalkohols (s. unten) enthalten, gewonnen. Man trennt die beiden Aether durch fractionirte Destillation, wobei das essigsaure Octyl zwischen 206° bis 208° übergeht. Durch Destillation desselben mit Kali und Entwässerung des Destillats erhält man den Alkohol als eine farblose, durchdringend aromatische Flüssigkeit von 0·83 specif. Gewicht bei 16°, und 190 bis 191° Siedepunkt. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Liefert bei der Oxydation Octyl(Capryl-)säure: $C_8H_{18}O + 2O = C_8H_{16}O_2 + H_2O$. Es sind verschiedene Derivate dieses Alkohols gekannt.

Essigsaures Octyl. Nach Apfelsinen riechende, bei 207° siedende Flüssigkeit; Octylchlorid, bei 180° siedendes Liquidum; Octyljodid, bei 221° siedend, liefert mit Zink und Salzsäure Octan, C_8H_{18}, bei 124° siedend.

Secundärer Octylalkohol: (Methylhexylcarbinol) wahrscheinlich $\begin{cases} C_6H_{13} \\ CH.OH \\ CH_3 \end{cases}$

Entsteht bei der Destillation von Ricinölsäure mit Kalihydrat, wobei ausserdem Sebacinsäure und Wasserstoffgas auftreten: $(C_{18}H_{34}O_3 + 2H_2O = C_8H_{18}O + C_{10}H_{18}O_4 + 2H)$. Mit diesem Alkohol scheint ein aus Secundärer Octylalkohol.

dem Octan des Petroleums dargestellter identisch zu sein. Ebenso ein aus Caprylen erhaltener.

Oelige, klare Flüssigkeit von angenehmem, aromatischem Geruch, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Holzgeist und Aether, bei 181° C. siedend, von 0·823 specif. Gewicht. Verbindet sich mit Chlorcalcium zu einer schön krystallisirten Verbindung. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure

Hexylmethylketon (Methylönanthol) $\left\{\begin{array}{l} C_6 H_{13} \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{array}\right.$, welches

bei weiterer Oxydation in Essigsäure und Capronsäure übergeht.

Das Chlorid dieses Alkohols siedet bei 175°; das Jodid bei 212°; lässt man auf letzteres Zink und Salzsäure einwirken, so erhält man einen Kohlenwasserstoff $C_8 H_{18}$, welcher wie es scheint einen primären, jedoch von jenem aus *Heracleumöl* verschiedenen Alkohol liefert. Ein

tertiärer Octylalkohol: (Propyldiäthylcarbinol) $C \left\{\begin{array}{l} C_3 H_7 \\ C_2 H_5 \\ C_2 H_5 \\ OH \end{array}\right.$ aus Chlorbutyryl und Zinkäthyl erhalten, ist so gut wie nicht studirt. Zwischen 145 bis 155° siedende Flüssigkeit.

Nonylreihe.

Radical: Nonyl, $C_9 H_{19}$.

Nonylalkohol.

Nonylalkohol: $C_9 H_{20} O = \left.\begin{array}{l} C_9 H_{19}' \\ H \end{array}\right\} O$, aus dem Kohlenwasserstoffe $C_9 H_{20}$ des Steinöls dargestellt, ist bei etwa 200° siedende, nicht näher studirte Flüssigkeit.

Eine sehr merkwürdige in diese Reihe gehörige Verbindung aber ist der Silicon
onylalkohol, $\left.\begin{array}{l} Si C_8 H_{19}' \\ H \end{array}\right\} O$, dieser Formel nach ein Nonylalkohol, in welchem 1 At. Kohlenstoff durch 1 At. Silicium vertreten ist.

Silicononylalkohol.

Der Ausgangspunkt für die Darstellung dieser merkwürdigen Verbindung ist Siliciumäthyl, $Si(C_2 H_5)_4$; lässt man auf dieses Chlor einwirken, so erhält man $Si(C_2 H_5)_3 (C_2 H_4 Cl)$, einfach gechlortes Siliciumäthyl, eine bei 185° siedende Flüssigkeit, welche mit essigsaurem Kalium erhitzt, den Essigäther des Silicononylalkohols liefert, $\left.\begin{array}{l} Si C_8 H_{19}' \\ C_2 H_3 O' \end{array}\right\} O$, der mit alkoholischer Kalilauge behandelt in den Alkohol übergeht. Er stellt eine in Wasser unlösliche, campherartig riechende Flüssigkeit dar.

Höhere Kohlenwasserstoffe und ihre Alkohole.

Die kohlenstoffreicheren Kohlenwasserstoffe sind sämmtlich Bestandtheile des amerikanischen Petroleums, und werden ausserdem aus dem

leichten Steinkohlentheeröle, und durch trockne Destillation bituminöser Schiefer u. s. w. erhalten. Die über 300° übergehenden Antheile der Destillation dieser Materialien erstarren beim Abkühlen zu einer weissen, krystallinischen, wachsartigen, unter dem Namen Paraffin bekannten, und zu Kerzen verarbeiteten Masse. Das Paraffin ist ein Gemenge verschiedener Kohlenwasserstoffe mit hohem Kohlenwasserstoffgehalt. Die Schmelzpunkte dieser Paraffine liegen zwischen 45° und 65°. Paraffin.

Von hierher gehörigen Alkoholen erwähnen wir: Dekatyl- u. Hendekatylalkohole.

Dekatylalkohol: $C_{10}H_{21}OH$, aus dem Dekatan des Petroleums dargestellt, ein bei 210° bis 215° siedendes Liquidum.

Hendekatylalkohol: $C_{11}H_{23}OH$, durch Behandlung einer weingeistigen Lösung von Methylnonylketon, $C_{11}H_{22}O$, mit Natrium erhalten, demnach wohl ein secundärer Alkohol, $\begin{cases} C_9H_{19} \\ CHOH, \\ CH_3 \end{cases}$ Methylnonylcarbinol. Farblose, dickliche, bei 229° siedende Flüssigkeit. Alle diese Alkohole sind flüssig; die nun zu erwähnenden, aus verschiedenen Wachsarten erhaltenen dagegen fest; nämlich

Cetylalkohol: $C_{16}H_{34}O = C_{16}H_{33}OH$.

Weisse, feste, krystallinische Masse, geruch- und geschmacklos, bei 49° C. schmelzend, und beim langsamen Erkalten in glänzenden Blättern erstarrend. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, aus der heiss gesättigten alkoholischen Lösung in glänzenden Blättchen krystallisirend. Lässt sich bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt verflüchtigen, und verflüchtigt sich selbst beim Kochen mit Wasser in geringer Menge. Entzündet brennt er wie Wachs mit hellleuchtender Flamme. Durch Erhitzen mit Kalikalk verwandelt er sich in palmitinsaures Kalium: Cetylalkohol.

$$C_{16}H_{34}O + KHO = C_{16}H_{31}KO_2 + 4H$$

Zur Darstellung des Cetylalkohols erhitzt man Wallrath (s. unten; im wesentlichen Palmitinsäurecetyläther) mit einer alkoholischen Auflösung von Kalihydrat, und vermischt die kochende Lösung mit einer lauwarmen Lösung von Chlorcalcium. Der Niederschlag, palmitinsaurer Kalk und Cetylalkohol, wird getrocknet und in einem Verdrängungsapparate mit kochendem Alkohol behandelt. Aus der alkoholischen Lösung scheidet sich beim Erkalten der Alkohol ab, der mit Wasser gewaschen, und aus Aether unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt wird. Soll sich auch bei der trockenen Destillation eines Gemenges von Sebacinsäure und Aetzbaryt neben dem Kohlenwasserstoff, C_8H_{18}, bilden. Darstellung.

Derivate des Cetylalkohols sind in grosser Menge dargestellt; z. B. Cetylschwefelsäure, Cetylchlorid, Cetylbromid und Cetyljodid, Cetyläther, Cetylsulfid, Cetylmercaptan, Tricetylamin und einige gemischte Aether. Mit Ausnahme des Cetylchlorides, eines in Wasser unlöslichen Liquidums, sind es feste, krystallisirbare, leicht schmelzbare Körper.

Ceryl-alkohol.

Cerylalkohol: $C_{27}H_{56}O = \left.\begin{matrix}C_{27}H_{55}{}'\\H\end{matrix}\right\}O$. Weisse, wachsartige, bei 79° C. schmelzende Masse, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich. Bei sehr hoher Temperatur lässt er sich nur theilweise unzersetzt destilliren; ein Theil erleidet dabei eine Zersetzung in Wasser und Ceroten: $C_{27}H_{54}$. Mit Kalikalk geschmolzen, geht er unter Wasserstoffentwickelung in cerotinsaures Kalium über: $C_{27}H_{56}O + KHO = C_{27}H_{53}KO_2 + 4H$.

Darstellung.

Der Cerylalkohol wird aus dem chinesischen Wachs dargestellt, indem man selbes mit Kalihydrat schmilzt, das Product in heissem Wasser löst, mit Chlorbarium fällt, und aus dem Niederschlage den Cerylalkohol durch Alkohol oder Aether auszieht.

Myricyl-alkohol.

Myricylalkohol. Syn. Melissylalkohol: $C_{30}H_{62}O = \left.\begin{matrix}C_{30}H_{61}{}'\\H\end{matrix}\right\}O$. Feste weisse Masse von seidenartigem Glanz, bei 85° C. schmelzend und beim Erkalten krystallinisch erstarrend. Beim Erhitzen verflüchtigt sich der Myricylalkohol zum Theil unverändert, zum Theil aber wird er zersetzt. Mit Kalikalk erhitzt, verwandelt er sich in melissinsaures Kalium: $C_{30}H_{62}O + KHO = C_{30}H_{59}KO_2 + 4H$. Man erhält ihn durch Behandlung von Bienenwachs mit Kalihydrat in ähnlicher Weise wie den Cerylalkohol aus dem chinesischen Wachs. Ist auch im Carnaubawachs enthalten.

II. Den einwerthigen Alkoholen der Formel $C_nH_{2n+2}O$ entsprechende einwerthige einbasische Säuren.

A. Fette Säuren der Formel $C_nH_{2n}O_2$ und ihre Derivate.

Alle primären Alkohole gehen, wie S. 74 gezeigt wurde, unter der Einwirkung oxydirender Agentien unter Austritt von 2 Atomen Wasserstoff zunächst in Aldehyde, weiterhin aber durch Eintritt von 1 Atom Sauerstoff in organische Säuren, d. h. organische Atomcomplexe von ausgesprochen saurem Charakter über, so dass jedem primären Alkohol ein sogenannter Aldehyd: Alkohol minus 2 At. H, und eine Säure: Alkohol minus 2 At. H, plus 1 At. O entspricht. Den von den Kohlenwasserstoffen der Formel C_nH_{2n} sich ableitenden primären Alkoholen entsprechen Säuren, die als Fettsäuren bezeichnet werden. Allgemeine Betrachtungen.

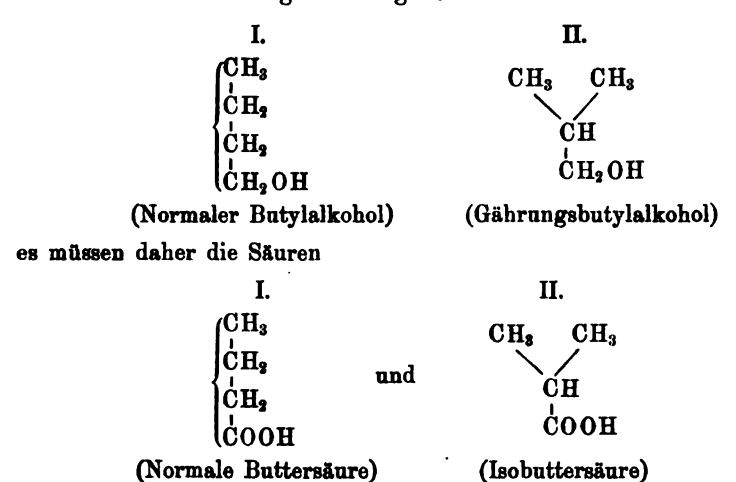
Der Uebergang eines primären Alkohols in die dazu gehörige Säure erfolgt durch die Verwandlung der die primären Alkohole charakterisirenden Atomgruppe CH_2OH in die Atomgruppe COOH (Carboxyl, Rest der Kohlensäure), und zwar durch Vertretung zweier einwerthiger Wasserstoffatome durch ein zweiwerthiges Sauerstoffatom. Die Hydroxylgruppe OH ist demnach Alkoholen, wie Säuren gemeinsam; bei den Alkoholen ist dieselbe aber an CH_2, bei den Säuren an CO (Carbonyl, Radical der Kohlensäure) angelagert. Die nun abzuhandelnden Säuren enthalten den Rest der Kohlensäure $\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O$ einmal, und sind demnach einbasische Säuren, da sie nur ein auf dem Wege der Salzbildung durch Metalle oder metallähnliche Körper vertretbares Wasserstoffatom enthalten.

So wie der in den Alkoholen mit OH verbundene Molekularrest als einwerthiges Radical: als Alkoholradical fungirt, so fungirt der in den

Säuren mit OH verbundene Rest als einwerthiges **Säureradical**. Im Aethylalkohol z. B., $\left.\begin{matrix}C_2H_5'\\H\end{matrix}\right\}O$, fungirt die Atomgruppe C_2H_5 als einwerthiges Radical und lässt sich als solches, wie wir gesehen haben, in die Moleküle zahlreicher organischer und anorganischer Verbindungen übertragen. In der dem Aethylalkohol entsprechenden **Essigsäure**, $\left.\begin{matrix}C_2H_3O'\\H\end{matrix}\right\}O$, ist das Radical Aethyl, C_2H_5, durch Austritt von 2 At. H und Eintritt von 1 At. in das Säureradical **Acetyl**, C_2H_3O, übergegangen, welches ebenfalls einwerthig ist und, wie wir sehen werden, ebenso leicht wie das Aethyl den Wasserstoff in den Molekülen anderer Verbindungen ersetzen kann. Diese Säureradicale sind **sauerstoffhaltig** und lassen sich, da sie alle die Atomgruppe CO, **Carbonyl**, enthalten, noch weiter auflösen, und zwar bei dem ersten Gliede in H und CO, bei den folgenden in ein Alkoholradical und CO; so ist das Radical der Ameisensäure HCO, jenes des zweiten Gliedes (**Acetyl**) CH_3CO, jenes des dritten Gliedes (Propionyl) C_2H_5CO u. s. w. Bei der Essigsäure verwandelt sich bei Anwendung der weiter aufgelösten Formeln der Säureradicale die typische Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O$ in die Formel $\left.\begin{matrix}CH_3CO\\H\end{matrix}\right\}O$ u. s. w. Bei dem Uebergange der Alkohole in die entsprechenden Säuren beschränkt sich der Angriff des Sauerstoffs auf die Verwandlung der Atomgruppe CH_2OH in die Gruppe $COOH$, und lässt demnach den Rest des Alkoholmoleküls ungeändert. Es lassen sich demnach auch die hierher gehörigen Säuren, ebenso wie ihre correspondirenden Alkohole von den gesättigten Kohlenwasserstoffen der Formel C_nH_{2n} (Sumpfgasreihe) ableiten. So kann man die Ameisensäure, CH_2O_2,

$$C\left\{\begin{matrix}H\\O''\\OH\end{matrix}\right., \qquad \text{die ~~Essigsäure~~ Propionsäure } C_2\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\\H\\H\\COOH\end{matrix}\right.$$

schreiben; die Säuren vom zweiten Gliede der Essigsäure beginnend, lassen sich demgemäss von den Homologen des Sumpfgases durch Vertretung von je einem Atom Wasserstoff durch Carboxyl: COOH, ableiten. Ebenso klar ist es nach dem Gesagten, dass sich in der **Structur** der Säuren jene der Alkohole wiederspiegeln muss, und dass die Isomerie primärer Alkohole sich bei den entsprechenden Säuren wiederfinden muss. So sieht die Theorie **zwei** primäre Butylalkohole voraus, welche in der That bekannt sind, nämlich:



(Normaler Butylalkohol) (Gährungsbutylalkohol)

es müssen daher die Säuren

(Normale Buttersäure) (Isobuttersäure)

existiren. Beide sind dargestellt. Mit der Anzahl der Kohlenstoffatome steigt natürlich auch hier die Zahl der möglichen Isomerien.

Flüchtige und eigentliche Fettsäuren.

a. Säuren.

Diese Säuren sind folgende:

Ameisensäure	$C\ H_2\ O_2$
Essigsäure	$C_2\ H_4\ O_2$
Propionsäure	$C_3\ H_6\ O_2$
Buttersäure	$C_4\ H_8\ O_2$
Valeriansäure	$C_5\ H_{10}O_2$
Capronsäure	$C_6\ H_{12}O_2$
Oenanthylsäure . . .	$C_7\ H_{14}O_2$
Caprylsäure	$C_8\ H_{16}O_2$
Pelargonsäure	$C_9\ H_{18}O_2$
Caprinsäure	$C_{10}H_{20}O_2$
Laurinsäure	$C_{12}H_{24}O_2$
Myristinsäure	$C_{14}H_{28}O_2$
Palmitinsäure	$C_{16}H_{32}O_2$
Stearinsäure	$C_{18}H_{36}O_2$
Hyaenasäure	$C_{25}H_{50}O_2$
Cerotinsäure	$C_{27}H_{54}O_2$
Melissinsäure	$C_{30}H_{60}O_2$

Allgemeiner Charakter der flüchtigen Fettsäuren.

Die in diese homologe Reihe gehörenden Säuren führen bis zur Caprinsäure incl. den Namen flüchtige Fettsäuren. Diese sind bei

gewöhnlicher Temperatur flüssig, meist ölartig und auf Papier zum Theil verschwindende Fettflecken erzeugend. Sie sind flüchtig, d. h. sie lassen sich unzersetzt destilliren und gehen beim Kochen mit Wasser, wenngleich ihr Siedepunkt höher als der des Wassers liegt, mit den Wasserdämpfen bei der Destillation über. Sie sind ausgezeichnet durch einen stechenden Geruch und brennenden Geschmack. Unter 0° C. erstarren sie krystallinisch. Einige davon sind im concentrirten Zustande entzündlich. In Wasser, Alkohol und Aether sind sie löslich; ihre Löslichkeit in Wasser nimmt aber mit der Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes ab, so dass sich die höheren Glieder der Reihe mit Wasser nicht mehr mischen. Ihre Lösungen röthen Lackmus stark. Mit Basen bilden sie meist lösliche und krystallisirbare Salze, wobei sich wieder die Regelmässigkeit zeigt, dass die Löslichkeit der Baryum- und Silbersalze in dem Maasse abnimmt, als der Kohlenstoffgehalt der Säure sich erhöht. Auch ihr Siedepunkt steht zu ihrer Zusammensetzung in einem constanten Verhältnisse. Um je CH_2, welche sie mehr enthalten, steigt nämlich ihr Siedepunkt um etwa 19° C., doch verwischt sich bei den höheren Gliedern diese Regelmässigkeit mehr und mehr, und erstreckt sich nur auf die wirklich homologen Säuren, nicht aber auf ihre Isomeren.

Siedepunktsregelmässigkeiten der flüchtigen Fettsäuren.

Allgemeiner Charakter der eigentlichen Fettsäuren.

Die eigentlichen Fettsäuren, welche mit der Laurinsäure beginnen, sind bei gewöhnlicher Temperatur fest, geruch- und geschmacklos, machen auf Papier im geschmolzenen Zustande nicht wieder verschwindende Fettflecken, und lassen sich nur im luftleeren Raume unzersetzt verflüchtigen. In Wasser sind sie vollkommen unlöslich, löslich in siedendem Alkohol, woraus sie sich beim Erkalten in Krystallen ausscheiden, leicht löslich in Aether. Ihre Lösungen röthen Lackmus nur schwach. Beim Erhitzen entzünden sie sich, und brennen mit leuchtender russender Flamme. Sie sind leicht schmelzbar, und zeigen einen constanten Schmelzpunkt, der mit der Anzahl ihrer Kohlenstoffatome und zwar für je 1 At. C um 3 bis 4° steigt. Mit Metallen bilden sie Salze, von denen nur die mit Alkalien: die Seifen, von denen weiter unten näher die Rede sein wird, in Wasser löslich sind.

Bildung.

Bildungsweisen. Die wichtigeren sind nachstehende:

1. Oxydation der betreffenden Alkohole, deren Modus wir bereits ausführlich dargelegt haben.

2. Kochen der Cyanide der Alkoholradicale mit Alkalien, wobei der Stickstoff des Cyans: CN, in der Form von Ammoniak austritt, während der Kohlenstoff desselben in die Gruppe COOK verwandelt wird, z. B.:

$$\begin{matrix} CH_3' \\ | \\ CN' \end{matrix} + \left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ COOK \end{matrix} + \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$$

Methylcyanid — Kalihydrat — Wasser — Essigsaures Kalium — Ammoniak

$$\left\{\begin{matrix}C_2H_5'\\CN'\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_5'\\CO_2K\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$$

Aethylcyanid Kalihydrat Wasser Propionsaures Kalium Ammoniak

etc. etc.

3. Man erhält diese Säuren auf *synthetischem* Wege, indem man *Kohlensäure* auf die Natrium- oder Kaliumverbindungen der *Alkoholradicale* in geeigneter Weise einwirken lässt, z. B.:

$$\left\{\begin{matrix}CH_3'\\Na\end{matrix}\right. + CO_2 = \left\{\begin{matrix}CH_3\\|\\CO_2Na\end{matrix}\right.$$

Methylnatrium Essigsaures Natrium

$$\left\{\begin{matrix}C_2H_5'\\Na\end{matrix}\right. + CO_2 = \left\{\begin{matrix}C_2H_5\\|\\CO_2Na\end{matrix}\right.$$

Aethylnatrium Propionsaures Natrium

4. Behandelt man die *zusammengesetzten Aether der fetten Säuren mit Natrium*, so wird Wasserstoff des *Radicals* derselben durch Natrium substituirt. Lässt man nun auf die so erhaltene Verbindung das Jodid eines Alkoholradicals einwirken, so bildet sich Jodnatrium, das Alkoholradical substituirt das Natrium, und liefert den zusammengesetzten Aether einer kohlenstoffreicheren fetten Säure, z. B.:

Essigsäure-Aethyläther und Natrium, geben *Natriumessigsäure-Aethyläther* und Wasserstoff:

$$\left\{\begin{matrix}CH_3\\|\\CO_2C_2H_5\end{matrix}\right. + Na = \left\{\begin{matrix}CH_2Na\\|\\CO_2C_2H_5\end{matrix}\right. + H$$

Essigsäure-Aethyläther Natriumessigsäure-Aethyläther

$$\left\{\begin{matrix}CH_2Na\\|\\CO_2C_2H_5\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}C_2H_5'\\J\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}CH_2C_2H_5\\|\\CO_2C_2H_5\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}Na\\J\end{matrix}\right\}$$

Natriumessigsäure-Aethyläther Jodäthyl Aethylessigsäure-Aethyläther

Aethylessigsäure-Aethyläther ist aber identisch mit *Buttersäure-Aethyläther* und liefert mit Alkalien destillirt: buttersaures Alkali und Aethylalkohol:

$$\left\{\begin{matrix}C_3H_7\\|\\CO_2C_2H_5\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_5'\\H\end{matrix}\right\}O + \left\{\begin{matrix}C_3H_7\\|\\CO_2K\end{matrix}\right.$$

(Buttersäure-Aethyläther) Aethylalkohol Buttersaures Kalium

Die *flüchtigen* Fettsäuren finden sich zum Theil in pflanzlichen und thierischen Organismen, sie sind ferner Zersetzungsproducte pflanzlicher und thierischer Verbindungen durch mannigfache oxydirende Agen- Vorkommen.

tien. Unter den thierischen Substanzen liefern namentlich die Fette und Eiweissstoffe dieselben bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln und bei ihrer freiwilligen Zersetzung. Aus der Oelsäure kann ferner ebenfalls die ganze Reihe durch Behandlung mit Salpetersäure gewonnen werden. Die eigentlichen Fettsäuren sind Bestandtheile der verschiedenen Fette des Pflanzen- und Thierreichs.

Wichtigere Zersetzungen derselben.

Von ihren chemischen Beziehungen und Umsetzungen sind nachstehende als allgemein wichtig hervorzuheben:

1. Die Salze der fetten Säuren werden durch Elektrolyse, so weit man dieses Verhältniss studirt hat, stets in der Weise zerlegt, dass die Säure in Kohlensäure und in ein Alkoholradical zerfällt, welches um 1 At. C weniger enthält als das Säureradical; so giebt bei der Elektrolyse

$$\underset{\text{Essigsäure}}{2\,(C_2H_4O_2)} + O = \underset{\text{Methyl}}{2\,(CH_3)} + H_2O + \underset{\text{Kohlensäure}}{2\,CO_2}$$

$$\underset{\text{Propionsäure}}{2\,(C_3H_6O_2)} + O = \underset{\text{Aethyl}}{2\,(C_2H_5)} + H_2O + \underset{\text{Kohlensäure}}{2\,CO_2}$$

$$\underset{\text{Buttersäure}}{2\,(C_4H_8O_2)} + O = \underset{\text{Propyl}}{2\,(C_3H_7)} + H_2O + \underset{\text{Kohlensäure}}{2\,CO_2}$$

$$\underset{\text{Valeriansäure}}{2\,(C_5H_{10}O_2)} + O = \underset{\text{Butyl}}{2\,(C_4H_9)} + H_2O + \underset{\text{Kohlensäure}}{2\,CO_2}$$

$$\underset{\text{Capronsäure}}{2\,(C_6H_{12}O_2)} + O = \underset{\text{Amyl}}{2\,(C_5H_{11})} + H_2O + \underset{\text{Kohlensäure}}{2\,CO_2}$$

2. Werden die fetten Säuren mit überschüssigem Kalk- oder Natronhydrat geglüht, so zersetzen sie sich in einen flüchtigen Kohlenwasserstoff und kohlensaures Salz, z. B.:

$$\underset{\text{Essigsäure}}{C_2H_4O_2} + \underset{\text{Natron}}{Na_2O} = \underset{\text{Grubengas}}{CH_4} + \underset{\text{Kohlensaures Natrium}}{Na_2CO_3}$$

Diese Umsetzungen zeigen unzweideutig, dass die Säureradicale der fetten Säuren Carbonyl: CO, das Radical der Kohlensäure, — und ein Alkoholradical als nähere Bestandtheile enthalten, und man kann dieselben in weiter aufgelöster Form wie folgt schreiben:

Formyl	$CHO =$	$H\,.\,CO =$	Hydrocarbonyl
Acetyl	$C_2H_3O =$	$CH_3\,.\,CO =$	Methyl-Carbonyl
Propionyl	$C_3H_5O =$	$C_2H_5\,.\,CO =$	Aethyl-Carbonyl
Butyryl	$C_4H_7O =$	$C_3H_7\,.\,CO =$	Propyl-Carbonyl
Valeryl	$C_5H_9O =$	$C_4H_9\,.\,CO =$	Butyl-Carbonyl
Capronyl	$C_6H_{11}O =$	$C_5H_{11}\,.\,CO =$	Amyl-Carbonyl

Die aus der Einwirkung verschiedener Agentien auf die fetten Säuren resultirenden Derivate entstehen daraus auf folgende Weise:

Derivate der fetten Säuren.

1. Der Wasserstoff des Hydroxyls (extraradicaler Wasserstoff) wird durch Metalle oder metallische Körper (Ammonium) ersetzt: Salze der fetten Säuren.

2. Derselbe Wasserstoff wird durch Alkoholradicale ersetzt: zusammengesetzte Aether der fetten Säuren.

3. Der Hydroxylwasserstoff wird durch dasselbe Säureradical, welches die Säure bereits enthält, oder durch ein anderes einwerthiges Säureradical substituirt: Anhydride und gemischte Anhydride der fetten Säuren; den Aethern und gemischten Aethern der Alkohole vergleichbar.

4. Der Sauerstoff der Hydroxylgruppe ist ohne Ersatz ausgetreten: Aldehyde der fetten Säuren.

5. Die von zwei Molekülen derselben Säure, oder verschiedener Säuren stammenden Alkoholreste (Alkoholcomponenten der Säureradicale) vereinigen sich mit einem Carbonyl: CO derselben: Ketone und gemischte Ketone der fetten Säuren.

6. Die Hydroxylgruppe: OH, tritt aus und wird durch je 1 Atom Chlor oder Brom substituirt: Chloride und Bromide der fetten Säuren: den Haloïdäthern der Alkohole entsprechende Verbindungen.

7. Es findet Substitution des Wasserstoffs von 1 Molekül Ammoniak durch die Säureradicale statt: Amide der fetten Säuren, entsprechend den Aminbasen.

8. Der Hydroxylsauerstoff wird durch Schwefel ersetzt: Thiosäuren und Säuresulfide der fetten Säuren.

9. Ein Atom Wasserstoff des alkoholischen Componenten des Säureradicals tritt aus, und wird durch den Schwefelsäurerest SO_3H ersetzt: Sulfonsäuren der fetten Säuren. Dieselben sind, da sie neben dem Schwefelsäurerest SO_3H noch den Kohlensäurerest CO_2H (Carboxyl) enthalten, zweibasische Säuren.

10. Es tritt aus dem alkoholischen Componenten des Säureradicals von 1 Mol. Säure, und aus 1 Mol. Ammoniak je 1 Atom Wasserstoff aus, und der so resultirende Säurerest (die Carboxylgruppe noch enthaltend) tritt mit dem Ammoniakrest NH_2 zusammen: Amidosäuren der fetten Säuren.

Man sieht aus Vorstehendem, dass abgesehen von einigen eigenthümlichen Säurederivaten sich die Säureradicale ganz analog den Alkoholradicalen in die Moleküle anderer Verbindungen, so in das Molekül der Alkohole, in das Molekül der Säuren selbst, in das Molekül der Wasserstoffsäuren, des Schwefelwasserstoffs, des Ammoniaks u. s. w. übertragen lassen.

Wir betrachten in Folgendem zunächst die fetten Säuren selbst mit ihren nächsten Derivaten: Salzen und zusammengesetzten Aethern, und schliessen daran, nach einer näheren Charakteristik derselben, die übrigen entfernteren Derivate.

Ameisensäure.

CH_2O_2.

$$\left.\begin{matrix} H.CO \\ H \end{matrix}\right\} O \quad \text{oder} \quad \left\{\begin{matrix} H \\ COOH \end{matrix}\right.$$

Eigenschaften.

Farblose, schwach rauchende, stechend und nach Ameisen riechende Flüssigkeit, unter 0° C. krystallinisch erstarrend, bei 99° C. siedend, von 1·253 specif. Gew. Ihr Dampf ist brennbar, ihr Geschmack ätzend und stark sauer; auf die Haut gebracht, bewirkt sie Blasenziehen und Röthung. Mit Wasser, Weingeist und Aether mischt sie sich in allen Verhältnissen. In verdünnter wässeriger Lösung schmeckt sie angenehm sauer. Erwärmt man Ameisensäure mit concentrirter Schwefelsäure, so zerfällt sie in Kohlenoxyd und Wasser:

$$CH_2O_2 = CO + H_2O.$$

Mit Oxydationsmitteln behandelt, verwandelt sie sich in Kohlensäure und Wasser; die Oxyde edler Metalle reducirt sie aus ihren Lösungen regulinisch. Aus Quecksilberchloridlösung fällt sie Quecksilberchlorür.

Vorkommen.

Vorkommen. Freie Ameisensäure und ameisensaure Salze sind in der Natur ziemlich verbreitet, auch ist sie eines der häufigsten Oxydationsproducte organischer Körper. Von physiologischem Interesse ist ihr Vorkommen in den Ameisen (woher ihr Name), in den Giftorganen und Brennstacheln gewisser Insecten, in den Brennhaaren der Processionsraupe, in den Brennnesseln (*Urticeen*), ferner in thierischen Secreten und parenchymatösen Säften: im Schweisse, im Safte der Milz, der Pancreas, Thymusdrüse, im Muskelfleische, Gehirn u. s. w. Auch in den Fichtennadeln, in Mineralquellen, im sogenannten Mineralmoor, und im Guano wurde sie nachgewiesen.

Bildung und Darstellung.

Bildung und Darstellung. In Bezug auf die Bildung der Ameisensäure ist zunächst die aus dem Methylalkohol oder Holzgeist durch oxydirende Agentien, sowie unter dem Einflusse des Platinmohrs zu erwähnen:

$$\underset{\text{Methylalkohol}}{CH_4O} + 2O = \underset{\text{Ameisensäure}}{CH_2O_2} + H_2O$$

Bringt man auf eine Glasplatte eine Uhrschale mit Methylalkohol, darüber auf einem Drahtdreifuss ein Schälchen mit Platinmohr, und stülpt man über das Ganze eine Glocke mit Tubulus, durch den man einen befeuchteten Lackmuspapierstreifen in die Glocke herabhängen lässt, der mittelst eines lose aufsitzenden Korks in die Tubulatur eingeklemmt ist, so sieht man schon nach wenigen Minuten den Lackmuspapierstreifen sich röthen; gleichzeitig entwickelt sich der durchdringende charakteristische Geruch der Ameisensäure. Die Construction des einfachen Apparates versinnlicht Fig. 11.

Auf synthetischem Wege erhält man sie, wenn man 1) Kohlenoxydgas bei 100° C. längere Zeit mit Kalihydrat in Berührung lässt. Das Kohlenoxyd wird allmählich absorbirt und es entsteht ameisensaures Kalium: $CO + KHO = CHKO_2$, und 2) wenn Kalium unter einer mit Kohlensäure gefüllten und durch lauwarmes Wasser abgesperrten Glocke, auf einer Schale in dünner Schichte mehrere Stunden mit der feuchten Kohlensäure in Wechselwirkung tritt. Die Bildung des ameisensauren neben doppeltkohlensaurem Kalium erfolgt hier nach beistehender Formelgleichung: $2K + 2CO_2 + H_2O = CHKO_2 + KHCO_3$ 3) wenn Natriumamalgam auf eine concentrirte wässerige Lösung von kohlensaurem Ammonium einwirkt.

Bildung der Ameisensäure durch Synthese.

Fig. 11.



In reichlicher Menge bildet sie sich beim Erhitzen von Oxalsäure mit möglichst entwässertem Glycerin neben Kohlensäure ($C_2H_2O_4 = CH_2O_2 + CO_2$). Diese Bildung wird durch die Gegenwart des Glycerins in unaufgeklärter Weise begünstigt.

Die Bildung der Ameisensäure durch Oxydation der Albuminate und Kohlehydrate erklärt ihr Vorkommen im Thierorganismus. Auch aus vielen anderen organischen Stoffen kann sie übrigens durch Oxydationsmittel erhalten werden.

Zweckmässigste Darstellung.

Man hat früher die Ameisensäure durch Destillation der Waldameisen mit Wasser dargestellt. Gegenwärtig aber gewinnt man sie vortheilhafter in nachstehender Weise: man erhitzt Oxalsäure mit möglichst wasserfreiem Glycerin, wobei, wenn die Temperatur auf 90° gestiegen ist, verdünnte Ameisensäure überdestillirt. Man fügt zum Rückstande abermals Oxalsäure, destillirt abermals, wobei eine concentrirtere Säure übergeht und fährt damit so lange fort, bis die Säure 56 procentig ist. Aus dieser wässerigen Ameisensäure stellt man die wasserfreie Säure dar, indem man sie an Blei bindet und das trockene ameisensaure Blei durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die frei gewordene Säure wird abdestillirt, und über trockenem ameisensaurem Blei rectificirt.

Spiritus formicarum.

Der Ameisengeist oder *Spiritus formicarum* der Pharmacie, welcher früher durch Destillation von Ameisen mit rectificirtem Weingeist gewonnen wurde, ist eine Lösung von Ameisensäure in Weingeist.

Ameisensaure Salze.

Ameisensaure Salze. Dieselben sind alle in Wasser löslich, die ameisensauren Alkalien zerfliesslich. In Alkohol lösen sich nur wenige. Gegen Schwefelsäure und die Lösungen edler Metalloxyde verhalten sie sich wie die freie Säure. Eisenoxydsalze färben sie roth. Mit Schwefelsäure und Weingeist übergossen, entwickeln sie beim Erwärmen Ameisenäther, erkennbar an seinem lieblichen Geruche. Beim Glühen hinterlassen

sie kohlensaure Salze, Oxyd oder Metall. Man erhält sie durch Auflösen der Metalloxyde, oder der kohlensauren Metalloxyde in der wässerigen Säure.

Ameisensaures Ammonium geht beim Erhitzen in Blausäure über.

Ameisensaures Ammonium, $CH(NH_4)O_2$, krystallisirt in rechtwinkligen Prismen. Wird es rasch erhitzt, so verliert es 2 Mol. Wasser und verwandelt sich in das Nitril der Ameisensäure: Blausäure oder Cyanwasserstoffsäure, $CH(NH_4)O_2 - 2H_2O = CNH$.

Es geht also durch einfaches Erhitzen eine vollkommen unschädliche Substanz in ein furchtbares Gift über. Wir werden später sehen, dass umgekehrt die Blausäure sich durch Wasseraufnahme wieder in ameisensaures Ammonium zurückverwandeln kann.

Ameisensaures Blei.

Ameisensaures Blei, $(CHO_2)_2Pb''$, krystallisirt in glänzenden weissen Säulen. Es ist in Wasser schwer, in Weingeist fast gar nicht löslich. Mit Schwefelwasserstoff behandelt, zerlegt es sich in Schwefelblei und Ameisensäure.

Aether der Ameisensäure.

Zusammengesetzte Aether der Ameisensäure. Es sind Salze der Ameisensäure, in welchen das Metall durch ein Alkoholradical vertreten ist.

Ameisensaures Methyl.

Ameisensaures Methyl: $\left.\begin{matrix}H.CO\\CH_3\end{matrix}\right\}O$. Wasserhelle, ätherisch riechende Flüssigkeit, leichter als Wasser und zwischen 36 bis 38° C. kochend.

Wird durch Destillation von Schwefelsäure-Methyläther mit ameisensaurem Natron erhalten.

Ameisensaures Aethyl.

Ameisensaures Aethyl: $\left.\begin{matrix}H.CO\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$. Wasserhelle Flüssigkeit von 0·915 specif. Gewicht, bei 54° C. siedend. Riecht stark und angenehm nach Pfirsichkernen, oder auch wohl nach Rum oder Arrak, und schmeckt gewürzhaft. Ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich, und wird in schlecht schliessenden Gefässen bald sauer. Mit Kali behandelt, setzt sich der Ameisensäure-Aethyläther in Alkohol und ameisensaures Natrium um.

Wird durch Destillation von ameisensaurem Natrium, Alkohol und Schwefelsäure erhalten. Auch bei der Einwirkung von Alkohol auf concentrirte Ameisensäure, und bei der Destillation eines Gemenges von Stärke, Braunstein, Schwefelsäure und Alkohol bildet er sich.

Er wird bei der Fabrikation künstlichen Rums und Arraks verwendet.

Ameisensaures Amyl.

Ameisensaures Amyl: $\left.\begin{matrix}H.CO\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}O$. Wasserhelles Fluidum von 0,874 specif. Gewicht, bei 116° C. siedend, von angenehmem Obstgeruch. Wenig löslich in Wasser.

Wird durch Destillation einer Mischung von ameisensaurem Natrium, Amylalkohol und Schwefelsäure dargestellt.

Essigsäure.

$C_2H_4O_2$.

$$\left.\begin{matrix} CH_3.CO \\ H \end{matrix}\right\}O \quad \text{oder} \quad \left\{\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ COOH \end{matrix}\right.$$

Völlig wasserfrei farblose Flüssigkeit, unter + 17° C. krystallisirend, und deshalb auch Eisessig, *Acidum aceticum glaciale* genannt, von 1,056 specif. Gew. bei + 15,5° und bei + 119° C. siedend. Ihr Dampf riecht stechend, mit Luft gemengt angenehm sauer (Geruch des Essigs) und ist brennbar. Ihr Geschmack ist stark und rein sauer. Auf die Haut gebracht, zieht sie Blasen. Sie röthet Lackmus stark, zieht aus der Luft Feuchtigkeit an, und mischt sich mit Wasser und Weingeist in allen Verhältnissen. Gemische von Essigsäure und Wasser führen den Namen verdünnte Essigsäure: *Acidum aceticum dilutum*; der Essig, *Acetum*, ist verdünnte Essigsäure mit gewissen Beimengungen. Die wässerige Lösung der Essigsäure zersetzt sich bei Gegenwart von organischen Körpern unter Schimmelbildung. Sie löst einige Metalle und Metalloxyde auf, sie löst Camphor, andere ätherische Oele, gewisse Harze, Eiweissstoffe, beim Kochen auch Phosphor. **Eigenschaften. Eisessig.** **Verdünnte Essigsäure.**

Vorkommen. An Basen gebunden, sonach in der Form von essigsauren Salzen kommt die Essigsäure in mehreren Pflanzensäften, namentlich im Safte vieler Bäume vor. Im Thierreiche finden sich essigsaure Salze, und vielleicht auch freie Essigsäure im Schweisse, in der durch Extraction der Muskeln mit Wasser erhaltenen Flüssigkeit, in mehreren parenchymatösen Drüsensäften; pathologisch im leukämischen Blute und im Magensafte. **Vorkommen.**

Bildung. Die Essigsäure bildet sich auf sehr mannigfaltige Weise, vor Allem durch Oxydation des Aethylalkohols, dessen eigenthümliche Säure sie ist: **Die Essigsäure ist ein Oxydationsproduct des Aethylalkohols.**

$$C_2H_6O + 2O = C_2H_4O_2 + H_2O$$

Für sich und im concentrirten Zustande verändert sich der Alkohol an der Luft nicht, wird er aber im verdünnten Zustande und bei Gegenwart stickstoffhaltiger, oder anderer organischer Materien der Luft dargeboten, so verwandelt er sich zunächst durch Oxydation von 2 At. H zu Wasser in Aldehyd, und dieser geht durch Aufnahme von 1 At. O in Essigsäure über:

$$\underset{\text{Alkohol}}{C_2H_6O} + O = \underset{\text{Aldehyd}}{C_2H_4O} + H_2O$$

$$\underset{\text{Aldehyd}}{C_2H_4O} + O = \underset{\text{Essigsäure}}{C_2H_4O_2}$$

Die Essigbildung ist keine Gährung, sondern eine Oxydation.

Die Essigbildung aus Alkohol ist demnach keine Gährung, wie man früher glaubte, weshalb man sie auch Essiggährung nannte, sondern eine Oxydation, eine Art Verwesung. In Folge dieser Oxydation wird der Weingeist nicht unmittelbar in Essigsäure verwandelt, sondern zunächst geht er, indem er Wasserstoff verliert, in Aldehyd über, und dieser wird erst zu Essigsäure oxydirt. Es versteht sich übrigens wohl ohne weitere Erörterung, dass in der Wirklichkeit diese beiden Phasen des Processes unmerklich in einander übergehen.

Die sogenannten Essigfermente.

Die Essigbildung geht am besten bei Gegenwart von Sauerstoffaufnahme vermittelnden Körpern, bei einer Temperatur von + 25° bis 35° C. vor sich. Die sogenannten Essigfermente oder Essigbildner sind entweder sauerstoffverdichtende Stoffe, oder solche, welche mechanisch dadurch wirken, dass sie eine sehr feine Vertheilung des Weingeistes und dadurch eine bedeutende Flächenvermehrung veranlassen, sonach die Angriffspunkte für den Sauerstoff vervielfältigen, oder endlich sind es solche Substanzen, die nach Art des Stickoxyds bei der Schwefelsäurebildung, d. h. Sauerstoff übertragend wirken. Die bei der Essigbildung in dieser Beziehung in Betracht kommenden Stoffe sind namentlich: Platinmohr, Hobelspähne, Albumin, Kleber, Malzextract, Bierhefe, Honig, Weintrestern.

Mycoderma aceti.

Bei der Essigbildung entwickelt sich eine eigenthümliche Schimmelpflanze: Mycoderma aceti, die nach den neueren Untersuchungen Pasteur's insofern als wirkliches Ferment anzusehen ist, als sie verdünnten Weingeist in Essigsäure zu verwandeln vermag, aber nur so lange, als sie unter abnormen Bedingungen vegetirt und mit der Luft in Berührung ist. Die sogenannte Essigmutter, d. h. der auf dem Boden der Gefässe sich bildende Absatz, ist ohne Einfluss auf die Essigbildung. Die Wirkung der Mycoderma aceti ist demnach wohl auch als eine Sauerstoff übertragende zu betrachten.

Der Platinmohr verwandelt auch concentrirten Weingeist, wenn er mit ihm oder seinen Dämpfen in Berührung kommt, sehr rasch in Essigsäure. Mittelst des in Fig. 11 abgebildeten Apparates und auf dieselbe Weise, wie dort bei der Ameisensäure angegeben ist, kann man die beinahe momentane Bildung der Essigsäure aus Alkohol mittelst Platinmohr veranschaulichen.

Weitere Bildungsweisen der Essigsäure sind: trockene Destillation der meisten nichtflüchtigen organischen Stoffe, unter Anderen des Holzes (Holzessig); Fäulniss vieler organischer Stoffe; Behandlung von Eiweissstoffen mit energischen Oxydationsmitteln; Schmelzen gewisser stickstofffreier organischer Substanzen, wie Stärke, Zucker, Weinsäure mit Kalihydrat u. s. w.

Synthetische Darstellung der Essigsäure.

Auf synthetischem Wege erhält man Essigsäure durch Einwirkung von Kohlensäure auf Methyl. Man erhitzt Natriummethyl mit Kohlensäure, wobei essigsaures Natrium gebildet wird:

$$\left.\begin{matrix}CH_3'\\Na\end{matrix}\right\} + CO_2 = \left.\begin{matrix}CH_3 . CO'\\Na\end{matrix}\right\} O$$

Methylnatrium Essigsaures Natron

Reine Essigsäure stellt man dar durch Destillation von vollkommen trockenen essigsauren Salzen mit concentrirter Schwefelsäure, oder saurem schwefelsaurem Kalium. Der Ausgangspunkt für die meisten essigsauren Salze aber ist der Bleizucker (s. unten), welchen man durch Auflösen von Bleiglätte in destillirtem Essig erhält; insoferne muss man auch den Essig als den Ausgangspunkt für die Darstellung der reinen Essigsäure betrachten. Darstellung des Essigsäurehydrats.

Essig. Der Essig ist im Wesentlichen eine mit Wasser sehr verdünnte Essigsäure, der aber noch andere von den Materialien zur Essigbereitung stammende Stoffe beigemengt sind. Die Menge der Essigsäure im Essig beträgt durchschnittlich 2 bis 3 Proc. Der sogenannte Doppelessig und der Essigsprit sind reicher an Essigsäure und können bis zu 13 Proc. davon enthalten. Die gewöhnlichen Essigsorten sind der Weinessig, Bieressig, Obstessig, Branntweinessig und Holzessig. Wein-, Bier- und Obstessig enthalten neben Essigsäure gewöhnlich noch geringe Mengen von Zucker, Gummi, Eiweissstoffen, Farbstoffen, Pflanzensäuren, verschiedenen Salzen, und wahrscheinlich auch Essigäther. Dem Geschmacke nach steht im Werthe der Weinessig obenan und zwar theils wegen seines Gehaltes an sogenanntem Weinbouquet, theils weil er ausserdem noch Weinstein und freie Weinsäure enthält. Essig. Arten desselben.

Die Materialien zur Essigbereitung sind meist weingeistige Flüssigkeiten, deren Alkohol durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft in Essigsäure übergeht; doch wird auch durch trockene Destillation des Holzes ein Essig: der Holzessig, gewonnen. Holzessig.

Die Bereitung des Essigs geschieht nach verschiedenen Methoden:

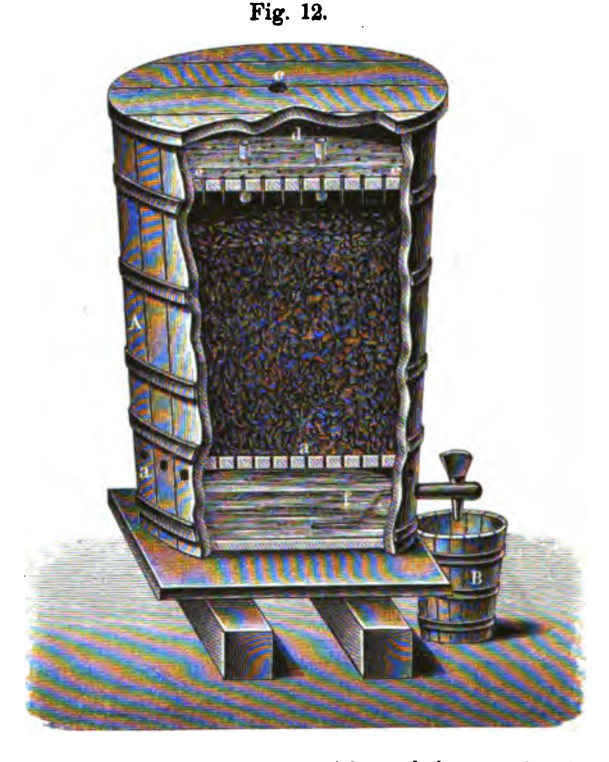
Nach dem älteren Verfahren gewinnt man 1) den Bieressig, indem man einen Malzauszug gähren lässt, und die gegohrene Maische in offenen Gefässen, mit etwas Sauerteig versetzt, in geheizten und gut ventilirten Stuben (Essigstuben) längere Zeit stehen lässt, — 2) den Weinessig, indem man sauer gewordene geringe Weine mit etwas Essig ansäuert und hierauf in offenen Kufen, die ganz oder zum Theil mit Weintrestern angefüllt sind, längere Zeit der Einwirkung der Luft darbietet. Essigfabrikation.

Nach dem neueren Verfahren der Schnellessigfabrikation wird das Essiggut: die in Essig zu verwandelnde Flüssigkeit, — gewöhnlich wird bei der Schnellessigfabrikation mit Wasser verdünnter Branntwein angewendet, — tropfenweise durch Fässer sickern gelassen, welche mit Hobelspähnen gefüllt sind. Schnellessigfabrikation.

Derartige Fässer werden Essigbildner genannt und haben die in Fig. 12 versinnlichte Einrichtung. Bei *a* haben diese Fässer A einen Siebboden, ebenso bei *c*. Der Raum zwischen diesen beiden Böden ist mit Hobelspähnen angefüllt, die vorher gut mit Essig getränkt werden. Bei *a* und bei *c* sind rund um das Fass Löcher angebracht, wodurch bei der im Inneren des Fasses, in Folge der chemischen Action stattfindenden Temperaturerhöhung, ein fortwährender Luftwechsel im Fasse selbst vermittelt wird. Bei der Anwendung dieses Apparates lässt man das Essiggut durch den oberen Siebboden *cde*, in Tropfen zertheilt, auf die Hobelspähne fliessen, wo es nun die letzteren allmäh-

lich durchsickert, auf seinem Wege mit unendlich vervielfältigter Oberfläche der Einwirkung des Sauerstoffs ausgesetzt ist, wobei überdies die verwesenden

Fig. 12.



Hobelspähne Sauerstoff übertragend zu wirken scheinen, und endlich bis auf den eigentlichen Boden des Fasses gelangt, wo es nun schon theilweise in Essig verwandelt ist. Der sich unten ansammelnde Essig fliesst durch das heberförmige Rohr *f* in ein vorgestelltes Gefäss *B*. Gewöhnlich muss man den Essig zwei- bis dreimal durch den Essigbildner laufen lassen, bis er fertig ist.

Man sieht leicht, dass die Schnellessigfabrikation nichts weiter ist, wie eine ingeniöse Anwendung einer richtigen Theorie auf die Praxis.

Auch mittelst Platinschwamm oder Platinmohr hat man hier und da angefangen, Schnellessig im Grossen zu erzeugen.

Holzessig-fabrikation. Der Holzessig wird ebenfalls fabrikmässig gewonnen, und zwar durch trockene Destillation des Holzes an und für sich, oder als Nebenproduct bei der Holzgasbereitung in den Gasfabriken. Der durch trockene Destillation des Holzes gewonnene Essig verlangt aber, um verwendbar zu sein, ein höchst umständliches Reinigungsverfahren, dessen Beschreibung in das Gebiet der chemischen Technologie gehört.

Verfälschungen des Essigs. Wegen seiner ausgedehnten Anwendung ist der Essig vielfachen Verfälschungen unterworfen. Die gewöhnlichsten sind die mit Mineralsäuren: Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure, mit Weinsäure und mit scharfen Pflanzen-

stoffen. Von nicht flüchtigen Verunreinigungen kann man den Essig durch Destillation befreien: ***Acetum destillatum.***

In der Pharmacie und Medicin wendet man den Essig zu verschiedenen Arzneicompositionen an. So zur Bereitung des Gewürzessigs: ***Acetum Aromaticum***, des Camphoressigs: ***Acetum camphoratum***, des Meerzwiebelessigs: ***Acetum scilliticum*** u. a. m.

Essigsaure Salze. Die essigsauren Salze sind krystallisirbar, und meist in Wasser und Weingeist löslich. Die Salze mit den Metallen der Alkalien und der alkalischen Erden werden beim Glühen unter Bildung von Aceton (s. d.) zersetzt, mit Kalihydrat geglüht, zerfallen sie in Sumpfgas und kohlensaures Kalium. Aus den essigsauren Salzen wird durch stärkere Säuren die Essigsäure ausgetrieben; mit Weingeist und Schwefelsäure erwärmt, geben sie Essigäther, erkennbar am lieblichen Geruch, mit arseniger Säure erhitzt Kakodyloxyd. Essigsaure Salze.

Die wichtigeren essigsauren Salze sind folgende:

Essigsaures Kalium: $C_2H_3KO_2$. Zerfliessliches, in Wasser äusserst leicht lösliches, und ebenso auch in Alkohol lösliches Salz, in weissen Blättchen krystallisirend. Das ***Kali aceticum liquidum*** (***Liquor Terrae foliatae Tartari***) der Pharmakopöen erhält man durch Sättigung einer Auflösung von reinem kohlensauren Kalium mit Essigsäure. Essigsaures Kali. *Liquor Terrae foliatae Tartari.*

Essigsaures Natrium: $C_2H_3NaO_2$. Farblose, durchsichtige, an trockener Luft verwitternde, kühlendsalzig schmeckende, in Wasser und Weingeist lösliche, prismatische Krystalle. Krystallisirt enthält es 3 Mol. Krystallwasser. Essigsaures Natrium.

Findet in der Medicin unter dem Namen ***Natrum aceticum*** oder ***Terra foliata Tartari crystallisata*** Anwendung. Man erhält es durch Sättigen von kohlensaurem Natrium mit Essigsäure, und Abdampfen zur Krystallisation. In ähnlicher Weise das Kalisalz. *Terra foliata Tartari crystallisata.*

Essigsaures Ammonium: $C_2H_3(NH_4)O_2$, weisse, krystallinische, leicht lösliche Masse von unangenehm salzigem Geschmack. Seine Lösung verliert beim Abdampfen Ammoniak, und ein Theil des Salzes verflüchtigt sich unzersetzt mit den Wasserdämpfen. Wird erhalten durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas in Eisessig. Seine wässerige Lösung verwandelt sich nach längerer Zeit in eine Lösung von kohlensaurem Ammoniak. Der ***Liquor Ammonii acetici*** und der ***Spiritus Mindereri*** der Pharmacie sind ebenfalls Lösungen dieses Salzes, letzterer eine sehr verdünnte, durch Neutralisation von Essigsäure mit Ammoniakflüssigkeit erhalten; sie werden als schweisstreibendes Arzneimittel angewendet. Essigsaures Ammonium. *Spiritus Mindereri.*

Essigsaures Eisenoxyd ist noch nicht im reinen Zustande dargestellt. Beim Auflösen von metallischem Eisen in concentrirter Essigsäure entsteht essigsaures Eisenoxydul, welches durch Sauerstoffaufnahme an der Luft rasch in Oxydsalz übergeht. Auch durch Auflösen von frisch gefälltem Eisenoxydhydrat in Essigsäure erhält man eine Lösung des essigsauren Eisenoxyds von dunkelrother Farbe, die beim Kochen alles Eisenoxyd fallen lässt. Das ***Ferrum aceticum liquidum*** der Pharmacopöen ist eine solche Lösung; eine Mischung von 9 Thln. einer Auflösung von Eisenoxyd in concentrirtem Essig, 2 Thln. Alkohol und 1 Thl. Essigäther dagegen ist die ***Tinctura ferri acetici aetherea Klaprothi***, ein ebenfalls als Arzneimittel angewendetes Präparat. Essigsaures Eisenoxyd. *Tinctura ferri acetici aetherea.*

Neutrales essigsaures Blei (Bleizucker): $\left.\begin{matrix}C_2H_3O_2\\C_2H_3O_2\end{matrix}\right\}Pb''$. Dieses Salz, welches eine ausgedehnte Anwendung findet und im gewöhnlichen Leben Blei- Neutrales essigsaures Blei.

zucker genannt wird, wird im Grossen fabrikmässig durch Auflösen von Bleiglätte in destillirtem Essig und Abdampfen zur Krystallisation dargestellt. Es bildet grosse, wasserhelle, an der Luft aber bald verwitternde, vierseitige Prismen, hat einen anfangs süssen, später widrig metallischen Geschmack, ist in Wasser und Weingeist löslich und verliert beim Erhitzen über 100° C. sein Krystallwasser. Bei stärkerer Hitze liefert es Aceton (s. w. unten) und es bleibt ein basisches Salz zurück. Es ist sehr giftig, und wurde früher Weinen zugesetzt, um sie zu süssen, daher die nachtheiligen Wirkungen des Genusses solcher Weine. In der Medicin findet es als Arzneimittel Anwendung. Ausserdem dient es zur Bereitung gewisser Farben sowie zu anderen technischen Zwecken mehr.

Basisch-essigsaures Blei.

Zweifach basisch-essigsaures Blei, $\left.\begin{matrix}C_2H_3O_2\\C_2H_3O_2\end{matrix}\right\}Pb'' + PbO$, auch drittel-essigsaures Bleioxyd genannt, entsteht beim Kochen einer Bleizuckerlösung mit Bleioxyd; beim Vermischen der Lösung mit Weingeist scheiden sich feine durchsichtige Nadeln des Salzes aus. Die stark alkalische wässerige Lösung dieses Salzes führt den Namen Bleiessig, und wird zur Darstellung von kohlensaurem Blei, in der Medicin als äusseres Heilmittel angewendet. Die verschiedenen Pharmacopöen enthalten verschiedene Vorschriften zur Bereitung des Bleiessigs (*Plumbum subaceticum liquidum*, *Acetum Plumbi*). — Eine verdünnte Auflösung von Bleiessig mit etwas Weingeist versetzt, führt den Namen *Aqua Goulardi*, Goulard'sches Wundwasser; sie findet als äusserliches Heilmittel Anwendung. Die milchige Trübung, welche dasselbe zeigt, rührt von einer partiellen Zersetzung des Salzes her.

Aqua Goulardi.

Neutrales essigsaures Kupfer.

Neutrales essigsaures Kupfer: $\left.\begin{matrix}C_2H_3O_2\\C_2H_3O_2\end{matrix}\right\}Cu''$. Schöne, glänzende, dunkelgrüne, rhombische Säulen, die in Wasser mit blaugrüner Farbe löslich sind. Man erhält dieses Salz, welches in der Praxis sonderbarer Weise den Namen destillirter Grünspan führt (*Aerugo crystallisata*), durch Auflösen von Kupferoxyd, oder basisch-essigsaurem Kupferoxyd in Essigsäure und Abdampfen zur Krystallisation. Es wird als Malerfarbe und zur Darstellung des Schweinfurtergrüns benutzt.

Basisch-essigsaures Kupferoxyd. Grünspan.

Basisch-essigsaures Kupferoxyd enthält der Grünspan des Handels. Man unterscheidet grünen und blauen Grünspan; der grüne enthält vorzugsweise halbbasisches, $2(C_2H_3O)CuO_2 + Cu_2H_2O_2$, der blaue einfach-basisches Salz, $2(2C_2H_3O)CuO_2 + Cu_2H_2O_2$. Beide finden als Malerfarbe zur Darstellung des Schweinfurtergrüns und anderer Kupferfarben Anwendung, und sind sehr giftig. Auch in der Färberei und zum Zeugdruck finden sie Anwendung. Der Grünspan wird im Grossen bereitet, indem Kupferplatten unter Luftzutritt mit Essigsäure, oder sauren Weintrestern in Berührung gebracht werden. Das Kupfer oxydirt sich und das Oxyd verbindet sich mit der Essigsäure zu Grünspan, der die Platten allmählich in Gestalt einer dicken Kruste überzieht, die man von Zeit zu Zeit abklopft.

Es ist übrigens hervorzuheben, dass man unter Grünspan auch wohl den Kupferrost, d. h. basisch-kohlensaures Kupfer versteht (vergl. Bd. I. 4. Aufl. Seite 620).

Arsenig-essigsaures Kupferoxyd. Schweinfurter Grün.

Arsenig-essigsaures Kupferoxyd: die unter dem Namen Schweinfurter-Grün bekannte schön hellgrüne Malerfarbe, ein Doppelsalz von arsenigsaurem und essigsaurem Kupfer, erhält man, indem man in eine kochende wässerige Lösung von arseniger Säure einen dünnflüssigen Brei von Grünspan und Wasser schüttet, einige Zeit kocht und etwas Essig zufügt. Die Farbe ist höchst giftig und hat schon häufig zu Vergiftungen gedient. Auch als Anstrich auf Wänden, Tapeten, Fensterrouleaux u. s. w. wirkt sie leicht nachtheilig auf die

Gesundheit, und muss deshalb vermieden werden. Das Nachtheilige ist hier der sich stets ablösende feine Staub. Ist sehr giftig und wirkt auch als Wand- und Tapetenanstrich nachtheilig auf die Gesundheit.

Das Schweinfurter-Grün wird fabrikmässig dargestellt und enthält so, wie es in den Handel kommt, gewöhnlich noch freie arsenige Säure, ausserdem etwas Gyps, Schwerspath oder Kreide beigemengt.

Essigsaures Silber, $C_2H_3AgO_2$, glänzende Nadeln, in kochendem Wasser löslich. Wird durch Vermischen der Lösungen von essigsaurem Natrium und salpetersaurem Silberoxyd erhalten. Essigsaures Silber.

Zusammengesetzte Aether der Essigsäure. Sie sind essigsaure Salze, in welchen die Metalle durch Alkoholradicale substituirt sind, oder was dasselbe ist, Alkohole, in welchen der typische Wasserstoff durch Acetyl ersetzt ist. Zusammengesetzte Aether der Essigsäure.

Essigsaures Methyl: $\left.\begin{matrix}CH_3.CO\\CH_3\end{matrix}\right\}O$, entsteht bei der Destillation eines Gemisches von Methylalkohol, essigsaurem Kalium und Schwefelsäure: Essigsaures Methyl.

$$\underset{\text{Methylalkohol}}{\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Essigsäure}}{\left.\begin{matrix}CH_3.CO\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Essigsaures Methyl}}{\left.\begin{matrix}CH_3.CO\\CH_3\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Wasser}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O}$$

Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit von 0·919 specif. Gewicht und 58° C. Siedepunkt. Löst sich in Wasser, Alkohol, Aether und Holzgeist. Kommt im rohen Holzgeist vor.

Essigsaures Aethyl. Essigäther: $\left.\begin{matrix}CH_3.CO\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$, wird in analoger Weise bei der Destillation eines Gemisches von essigsaurem Natrium, Aethylalkohol und Schwefelsäure erhalten: Essigsaures Aethyl (Essigäther).

$$\underset{\text{Aethylalkohol}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Essigsäure}}{\left.\begin{matrix}CH_3.CO\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Essigsaures Aethyl}}{\left.\begin{matrix}CH_3.CO\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Wasser}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O}$$

Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von 0·905 specif. Gewicht bei 17° und 72·7° C. Siedepunkt. Besitzt einen sehr lieblichen erfrischenden Geruch und schmeckt brennend. Brennbar, wenn rein, vollkommen neutral, und sich mit Wasser, Alkohol und Aether mischend. Wenn er wasser- oder weingeisthaltig ist, wird er allmählich sauer. Er findet in der Medicin Anwendung.

Man erhält den Essigäther, indem man 10 Thle. krystallisirtes essigsaures Natrium mit einem Gemische von 15 Thln. Schwefelsäurehydrat und 6 Thln. Weingeist von 80 Proc. der Destillation unterwirft, und das Destillat durch Schütteln mit Kalkmilch von mit übergegangener freier Säure und, durch wiederholte Rectification über Chlorcalcium im Wasserbade, von Wasser befreit. Auch durch Destillation von essigsaurem Blei, Weingeist und Schwefelsäure wird er erhalten. Darstellung.

Der *Spiritus acetico-aethereus* oder *Liquor anodynus vegetabilis* der Pharmacopöen ist ein Gemisch von 1 Thl. Essigäther und 3 Thln. *Spiritus vini rectificatissimus*. *Spiritus acetico-aethereus.*

Durch die Einwirkung von Natrium auf den Essigäther bei hoher Temperatur und starkem Drucke erhält man sehr interessante Verbin-

Producte der Einwirkung von Natrium auf Essigäther.

dungen, in welchen der Wasserstoff der Methylgruppe (CH_3) der Essigsäure durch Natrium ersetzt erscheint. Lässt man auf diese natriumhaltigen Verbindungen die Jodide der Alkoholradicale: Methyl-Aethyljodid u. s. w. einwirken, so tritt das Natrium an Jod gebunden aus, das Alkoholradical dagegen ein und man erhält so die Aethyläther kohlenstoffreicherer Säuren, z. B.:

$$\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ COOC_2H_5 \end{matrix}\right. + 2\,Na = \left\{\begin{matrix} CHNa_2 \\ COOC_2H_5 \end{matrix}\right. + 2\,H$$

1 Mol. Essigäther — Dinatriumessigäther

$$\left\{\begin{matrix} CHNa_2 \\ COOC_2H_5 \end{matrix}\right. + 2\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ J \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} CH(C_2H_5)_2 \\ COOC_2H_5 \end{matrix}\right. + 2\left.\begin{matrix} Na \\ J \end{matrix}\right\}$$

Dianatriumessigäther — 2 Mol. Jodäthyl — Diäthylessigsäureäther

Neben diesen interessanten Producten der Einwirkung des Natriums und der Jodide der Alkoholradicale auf essigsaures Aethyl, bilden sich aber auch solche, welche sich von einer Verdoppelung des Moleküls des essigsauren Aethyls ableiten. Sie werden als Carboketonsäure-Aether bezeichnet, weil die darin enthaltenen Säuren leicht in Kohlensäure und Ketone zerfallen. Um ein Beispiel zu wählen: 2 Mol. Essigäther und Natrium geben Dinatrocarboketonsäureäther, Aethylalkohol und Wasserstoff:

$$\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ COOC_2H_5 \\ CH_3 \\ COOC_2H_5 \end{matrix}\right. + 2\,Na = \left\{\begin{matrix} CH_2Na \\ CO \\ CHNa \\ COOC_2H_5 \end{matrix}\right. + \left\{\begin{matrix} C_2H_5 \\ OH \end{matrix}\right. + 2H$$

2 Mol. Essigäther — Dinatrocarboketonsäureäther — Alkohol

$$\left\{\begin{matrix} CH_2Na \\ CO \\ CHNa \\ COOC_2H_5 \end{matrix}\right. + 2\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ J \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} CH_2C_2H_5 \\ CO \\ CHC_2H_5 \\ COOC_2H_5 \end{matrix}\right. + 2\left.\begin{matrix} Na \\ J \end{matrix}\right\}$$

Dinatrocarboketonsäureäther — 2 Mol. Aethyljodür — Diäthylcarboketonsäureäther — 2 Mol. Jodnatrium

Diäthylcarboketonsäureäther aber zerfällt sehr leicht mit alkoholischer Kalilösung behandelt, in diäthylirtes Aceton, Kohlensäure und Alkohol:

$$\left\{\begin{matrix} CH_2C_2H_5 \\ CO \\ CHC_2H_5 \\ COOC_2H_5 \end{matrix}\right. + H_2O = \left\{\begin{matrix} CH_2C_2H_5 \\ CO \\ CH_2C_2H_5 \end{matrix}\right. + \left\{\begin{matrix} C_2H_5 \\ OH \end{matrix}\right. + CO_2$$

Diäthylcarboketonsäureäther — Diäthylirtes Aceton — Alkohol — Kohlensäure

Die Producte der letzteren Classe haben höhere Siedepunkte wie jene der ersten, und können dadurch von letzteren getrennt werden.

Essigsaures Amyl.

Essigsaures Amyl: $\left.\begin{matrix} CH_3.CO \\ C_5H_{11} \end{matrix}\right\} O$. Die Bildung dieses zusammengesetzten Aethers ist jener der übrigen analog:

$$\left.\begin{matrix} C_5H_{11} \\ H \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_5H_{11} \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Amylalkohol — Essigsäure — Essigsaures Amyl — Wasser

Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von 0·857 specif. Gewicht und 133° C. Siedepunkt. Besitzt einen starken ätherischen Geruch nach Birnen, der besonders beim Verdünnen mit Alkohol hervortritt. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Eine alkoholische Lösung desselben kommt unter dem Namen Birnöl in den Handel und wird in der Parfümerie angewendet.

Wird dargestellt durch Destillation von essigsaurem Kalium, Amylalkohol und Schwefelsäure.

Die alkoholische Auflösung des Essigsäure-Amyläthers, welche das angenehme Aroma der Jargonelle-Birne zeigt, findet in der Parfümerie und zur Aromatisirung von Gerstenzucker (*pear-drops*), namentlich in England, unter dem Namen Birnöl oder *pear-oil*, ausgedehnte Anwendung.

Essigsaures Hexyl.

Essigsaures Hexyl: $\left.\begin{matrix} CH_3 . CO \\ C_6H_{13} \end{matrix}\right\} O$, ist ein Bestandtheil des ätherischen Oeles von *Heracleum giganteum* und anderer Heracleumarten. Farblose ölige Flüssigkeit von angenehmem Geruch, 0·889 specif. Gewicht, bei 17·5°, und 169 bis 170° Siedepunkt.

Essigsaures Octyl.

Essigsaures Octyl: $\left.\begin{matrix} CH_3 . CO \\ C_8H_{17} \end{matrix}\right\} O$. Bestandtheil desselben ätherischen Oeles, angenehm nach Apfelsinen riechende bewegliche Flüssigkeit von 207° Siedepunkt.

Chlor-, Brom- und Jodsubstitutionsderivate der Essigsäure.

Durch Einwirkung von Chlor können in der Essigsäure successive alle drei der Methylgruppe angehörende Wasserstoffatome durch Chlor substituirt werden und man erhält so Mono-, Di- und Trichloressigsäure.

Monochloressigsäure.

Monochloressigsäure: $\left.\begin{matrix} CH_2Cl . CO \\ H \end{matrix}\right\} O$, entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf concentrirte Essigsäure bei Gegenwart von Jod. Bei 62° schmelzende, bei 185 bis 187° siedende rhombische Tafeln. Starke Säure, leicht löslich in Wasser, ätzend. Liefert krystallisirbare Salze und zusammengesetzte Aetherarten. Geht bei der Behandlung mit Kaliumamalgam unter Austritt des Chlors wieder in gewöhnliche Essigsäure über. Liefert beim Erhitzen mit Alkalien Glycolsäure (s. w. unten), beim Erhitzen mit Ammoniak Amidoessigsäure (s. w. unten).

Dichloressigsäure.

Dichloressigsäure: $\left.\begin{matrix} CHCl_2 . CO \\ H \end{matrix}\right\} O$, entsteht, wenn man in mit Jod versetzte wässerige Essigsäure Chlorgas einleitet, während man zum Sieden erhitzt. Bei 195° siedende ätzende Flüssigkeit, in völlig reinem Zustande, wie es scheint, krystallisirbar. Ebenfalls starke, wohlcharakterisirte Säure.

Trichloressigsäure.

Trichloressigsäure: $\left.\begin{matrix}CCl_3.CO\\H\end{matrix}\right\}O$, entsteht bei Einwirkung von überschüssigem Chlor auf Essigsäure im directen Sonnenlichte, und bei der Oxydation von Chloral mittelst rauchender Salpetersäure. Zerfliessliche, rhomboedrische Krystalle, bei 46° schmelzend. Siedepunkt 195 bis 200°. Liefert, sowie die vorhergehende, wohlcharakterisirte Salze und kann durch Wasserstoff *in statu nascendi* in Essigsäure zurückverwandelt werden.

Von den Bromsubstitutionsderivaten erhält man die:

Monobromessigsäure.

Monobromessigsäure: $\left.\begin{matrix}CH_2Br.CO\\H\end{matrix}\right\}O$, durch Erhitzen von Eisessig mit Brom im zugeschmolzenen Rohre: zerfliessliche Krystalle, Siedepunkt 208°; die:

Dibromessigsäure.

Dibromessigsäure: $\left.\begin{matrix}CHBr_2.CO\\H\end{matrix}\right\}O$, auf gleiche Weise bei Einwirkung von 2 Mol. Brom auf 1 Mol. Essigsäure als eine krystallinische, bei 232° siedende Masse; endlich die:

Tribromessigsäure.

Tribromessigsäure: $\left.\begin{matrix}CBr_3.CO\\H\end{matrix}\right\}O$ bei der Einwirkung von Wasser auf Tribromacetylbromid: C_2Br_3O,Br; bei 130° schmelzende, bei 245° siedende Krystalle.

Mono- und Dijodessigsäure.

Auch Mono- und Dijodessigsäure sind dargestellt. Sie sind beide krystallisirbar und werden bei der Einwirkung von Jodkalium auf Monobrom- und Dibromessigäther erhalten. Monojodessigsäure entsteht auch, wenn ein Gemenge von Essigsäureanhydrid, Jod und Jodsäure auf 140° erhitzt wird.

Cyanessigsäure.

Endlich ist auch eine Cyanessigsäure: $\left.\begin{matrix}CH_2(CN).CO\\H\end{matrix}\right\}O$, in welcher 1 At. Wasserstoff der Methylgruppe durch Cyan: CN, ersetzt ist, dargestellt. Man erhält sie durch Erhitzen von Monochloressigäther mit einer wässerigen Lösung von Cyankalium.

Sulfoderivate der Essigsäure.

Wir handeln unter dieser Bezeichnung nachstehende Derivate der Essigsäure ab:

Thiacetsäure.

Thiacetsäure: $\left.\begin{matrix}CH_3.CO\\H\end{matrix}\right\}S$ oder $\left\{\begin{matrix}CH_3\\|\\COSH\end{matrix}\right.$, bildet sich bei der Destillation von Phosphorpentasulfid mit Eisessig als eine farblose, bei etwa 93° siedende Flüssigkeit von eigenthümlichem, gleichzeitig an Schwefelwasserstoff und Essigsäure erinnerndem Geruch. Giebt Salze, von denen das Bleisalz in Wasser und Alkohol löslich ist. Auch der Aethyläther der Säure, eine bei 117° siedende Flüssigkeit, ist dargestellt. Lässt man Jod auf thiacetsaure Salze einwirken, so erhält man:

Acetylpersulfid: $(C_2H_3O)_2S_2$, farblose, hepatisch riechende Krystalle, bei + 20° schmelzend, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Für sich, oder mit Wasser erhitzt, sich in Schwefel und Thiacetsäure zersetzend. Acetylpersulfid.

Sulfoessigsäure, Essigschwefelsäure (Essigsulfonsäure): $\begin{cases} CH_2SO_3H \\ | \\ COOH \end{cases}$. Diese zweibasische, weil den Schwefelsäurerest SO_3H und den Kohlensäurerest CO_2H enthaltende Säure, in welcher 1 At. Wasserstoff der Methylgruppe der Essigsäure durch die Atomgruppe SO_3H ersetzt ist, entsteht beim gelinden Erwärmen eines Gemisches von Eisessig und Schwefelsäureanhydrid. Man verdünnt mit Wasser, sättigt mit kohlensaurem Baryt, bringt das Barytsalz zur Krystallisation, und zerlegt es durch Schwefelsäure. Sulfoessigsäure.

Bei 62° schmelzende, bei 160° sich zersetzende, an der Luft zerfliessliche Krystalle, welche $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser enthalten. Die Lösungen reagiren und schmecken stark sauer. Bildet mit Basen krystallisirbare, sämmtlich in Wasser lösliche Salze.

Propionsäure.

$C_3H_6O_2$.

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5.CO \\ H \end{matrix}\right\} O \quad \text{oder} \quad \begin{cases} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{cases}$$

Wasserhelle, eigenthümlich penetrant riechende, stark sauer und ätzend schmeckende Flüssigkeit, in niederer Temperatur krystallinisch erstarrend, von 0·992 specif. Gew. bei 18°, und bei 138 bis 140° siedend. Mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether, wird aber aus der wässerigen Lösung durch Phosphorsäure, oder Chlorcalcium als ölige Schicht abgeschieden. Eigenschaften.

Die theoretisch wichtigeren Bildungsweisen dieser Säure sind nachstehende:

1. Oxydation des ihr entsprechenden normalen Propylalkohols (vergl. S. 125). Bildungsweisen.
2. Oxydation gewisser Ketone (vergl. unten).
3. Einwirkung kaustischer Alkalien auf Kohlenhydrate.
4. Reduction von Milchsäure mittelst Jodwasserstoffsäure: $C_3H_6O_3 + 2HJ = C_3H_6O_2 + H_2O + 2J$.
5. Reduction von Glycerinsäure durch Jodwasserstoff: $C_3H_6O_4 + 4HJ = C_3H_6O_2 + 2H_2O + 4J$.
6. Einwirkung von Kali auf Cyanäthyl, wobei dasselbe unter Aufnahme von 2 Molekülen Wasser in propionsaures Kalium verwandelt wird:

$$\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\ |\\ CN\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}K\\ H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O = \left\{\begin{matrix}C_2H_5\\ |\\ COOK\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N$$

Aethylcyanid — Propionsaures Kalium

7. Synthetisch und zwar: a. Einwirkung von Aethylnatrium auf Kohlensäure, wobei sich beide Moleküle einfach zu propionsaurem Natrium addiren:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5'\\ Na\end{matrix}\right\} + CO_2 = \left.\begin{matrix}C_2H_5CO\\ Na\end{matrix}\right\}O$$

Aethylnatrium — Propionsaures Natron

b. Einwirkung von Natriumäthylat auf Kohlenoxydgas:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5'\\ K\end{matrix}\right\}O + CO = \left\{\begin{matrix}C_2H_5\\ |\\ CO_2K\end{matrix}\right.$$

Natriumäthylat — Propionsaures Kalium

c. Behandlung von Natriumessigäther mit Jodmethyl, wobei methylessigsaures Aethyl, d. h. propionsaures Aethyl erzeugt wird. Vergl. S. 145.

Darstellung. Am Leichtesten stellt man reine Propionsäure aus Cyanäthyl und Kalilauge dar, indem man ersteres tropfenweise zu erhitzter starker Kalilauge fliessen lässt, zur Trockne verdampft und den Rückstand, propionsaures Kalium, mit Schwefelsäure destillirt. Auch aus vergohrenen Lederabfällen, und durch Gährung von Weizenkleie kann durch Destillation mit Schwefelsäure und fractionirte Rectification reine Propionsäure gewonnen werden.

Propionsaure Salze. Propionsaure Salze. Dieselben sind krystallisirbar und in Wasser meist leicht löslich, nur das Silbersalz ist darin schwer löslich. Die Alkalisalze fühlen sich fettig an. Sie werden durch Neutralisation der freien Säure mit dem betreffenden Metalloxyde, oder seinem kohlensauren Salze dargestellt. Propionsaures Baryum krystallisirt in rhombischen Säulen mit 1 Mol. Krystallwasser und ist in Wasser löslich. Das propionsaure Silber bildet kleine Nadeln, die beim Erhitzen theilweise unter Bräunung reducirt werden.

Propionsaures Aethyl. Propionsaures Aethyl, $\left.\begin{matrix}C_3H_5O'\\ C_2H_5'\end{matrix}\right\}O$, ölartiges, auf Wasser schwimmendes Liquidum von angenehmem Obstgeruch, siedet bei 100° C.

Wird bei der Destillation von propionsauren Salzen mit Weingeist und Schwefelsäure, sowie bei der Einwirkung von Natriumessigäther auf Jodmethyl erhalten. Durch wässeriges Ammoniak wird dieser zusammengesetzte Aether nach längerer Zeit in Propionamid verwandelt.

Propionsaures Amyl. Propionsaures Amyl, $\left.\begin{matrix}C_3H_5O'\\ C_5H_{11}'\end{matrix}\right\}O$, nach Ananas riechende, in Wasser wenig lösliche, bei ungefähr 155° C. siedende Flüssigkeit.

Wird bei der Destillation eines Gemenges von amylschwefelsaurem und propionsaurem Kalium erhalten.

Substitutionsderivate der Propionsäure.

Substitutionsderivate der Propionsäure.

Bei diesen Derivaten, sofern sie durch Vertretung des Wasserstoffs der Säure durch Chlor, Brom, und Jod entstehen, lässt die Theorie der chemischen Structur mehrere Isomerien vorhersehen, je nachdem die Substitution in der Methylgruppe CH_3, oder in der Gruppe CH_2 (an dem mittleren Kohlenstoffatome) erfolgt. So sind zwei isomere Monochlorpropionsäuren theoretisch möglich:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{array} \qquad \overset{\text{I.}}{\left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHCl \\ | \\ COOH \end{array}\right.} \qquad \overset{\text{II.}}{\left\{\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{array}\right.}$$

Propionsäure — Monochlorpropionsäuren

Dasselbe gilt natürlich für die Brom- und die Jodderivate. In der That sind zwei Chlor-, Brom-, Jod- und auch zwei Cyanpropionsäuren bekannt, welche als Alpha- und Betasäuren bezeichnet werden. Den Alphasäuren schreibt man auf Grund ihrer Bildungsweisen die unter I., den Betasäuren die unter II. gegebene Structur zu.

Alphachlorpropionsäure.

Alphachlorpropionsäure: $\left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHCl \\ | \\ COOH \end{array}\right.$, erhält man durch Zersetzung des Lactylchlorids (s. w. unten Milchsäure) mit Wasser:

$$\left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHCl \\ | \\ COCl \end{array}\right. + H_2O = \left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHCl \\ | \\ COOH \end{array}\right. + HCl$$

Lactylchlorid — Alphachlorpropionsäure

Farblose, bei 186° siedende Flüssigkeit. Es sind Salze und der Aethyläther dieser Säure dargestellt. Letzterer siedet bei 144°.

Alphabrompropionsäure.

Alphabrompropionsäure entsteht neben Dibrompropionsäure beim Erhitzen von Brom mit Propionsäure in zugeschmolzenen Röhren, sowie beim Erhitzen von Milchsäure mit concentrirter Bromwasserstoffsäure:

$$\left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHOH \\ | \\ COOH \end{array}\right. + HBr = \left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHBr \\ | \\ COOH \end{array}\right. + H_2O$$

Milchsäure — Alphabrompropionsäure

Bei 202° siedende, bei — 17° krystallinisch erstarrendes Liquidum.

Alphajodpropionsäure.

Alphajodpropionsäure. Wird durch Einwirkung von Jodphosphor auf Milchsäure erhalten. Dickes, in Wasser wenig lösliches Oel.

Betachlorpropionsäure.

Betachlorpropionsäure: $\begin{cases} CH_2Cl \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{cases}$, bildet sich durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Glycerinsäure, wobei das Chlorid der Chlorpropionsäure entsteht, welches bei der Behandlung mit Alkohol den Chlorpropionsäureäther liefert. Dieser mit Alkalien gekocht, giebt die Säure: bei + 65° schmelzende Krystalle.

Betabrompropionsäure.

Betabrompropionsäure wird durch Einwirkung von Brom und Wasser auf Betajodpropionsäure erhalten. Bei 61° schmelzende Krystalle.

Betajodpropionsäure.

Betajodpropionsäure bildet sich bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Glycerinsäure:

$$\underset{\text{Glycerinsäure}}{\begin{cases} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ COOH \end{cases}} + 3HJ = \underset{\text{Betajodpropionsäure}}{\begin{cases} CH_2J \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{cases}} + 2H_2O + 3J$$

Bei 82° schmelzbare Krystalle.

Silicopropionsäure.

Silicopropionsäure: $C_2SiH_6O_2$, oder $\begin{cases} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ SiOOH \end{cases}$. Diese merkwürdige Verbindung bildet sich auf eine ziemlich umständliche Weise. Behandelt man Siliciumchlorid mit Alkohol, so erhält man Triäthylkieselsäurechlorid, $SiCl(OC_2H_5)_3$. Dieses mit Zinkäthyl und Natrium behandelt, liefert

Aethosilicopropionsäureäther, $SiC_2H_5(OC_2H_5)_3$, welcher durch Kali verseift das Kaliumsalz der Säure liefert, die reiner übrigens durch Behandlung des Silicopropionsäureäthers mit Acetylchlorid erhalten wird: $3(C_2H_3OCl) + SiC_2H_5(OC_2H_5)_3 = SiC_2H_5Cl_3 + 3[C_2H_3(C_2H_5)O_2]$; das so erhaltene Chlorid mit Wasser zersetzt, liefert die Säure rein.

Amorphe weisse, beim Erhitzen verglimmende Masse, unlöslich in Wasser. Die kalischen Lösungen verhalten sich zu Säuren wie Kieselsäurelösungen.

Buttersäuren.

$C_4H_8O_2$.

Da es, wie S. 128 gezeigt wurde, zwei primäre Butylalkohole giebt, so muss es auch zwei Buttersäuren obiger empirischer Formel geben, deren Structur in demselben Sinne verschieden ist, wie jene der beiden primären Butylalkohole, wie dies nachstehende Formeln anschaulich machen:

Normaler Butylalkohol	Normale Buttersäure	Isobutylalkohol	Isobuttersäure
$\begin{cases} CH_3 \\ \vert \\ CH_2 \\ \vert \\ CH_2 \\ \vert \\ CH_2OH \end{cases}$	$\begin{cases} CH_3 \\ \vert \\ CH_2 \\ \vert \\ CH_2 \\ \vert \\ COOH \end{cases}$	$CH_3 \quad CH_3$ \ / CH | CH_2OH	$CH_3 \quad CH_3$ \ / CH | COOH

Beide Säuren sind in der That bekannt.

1. Normale Buttersäure: $CH_3.CH_2.CH_2.\left.\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right\} O$ oder $\begin{cases} CH_3 \\ \vert \\ CH_2 \\ \vert \\ CH_2 \\ \vert \\ COOH \end{cases}$
(Gährungsbuttersäure)

Farblose, ölige, nach ranziger Butter riechende Flüssigkeit von 0,988 specif. Gew. bei 0°, und 157° Siedepunkt. Ihr Dampf ist entzündlich. Wird auch bei — 20° C. nicht fest, wohl aber in einer Mischung von Aether und fester Kohlensäure. Mit Wasser, Alkohol und Aether mischt sie sich in allen Verhältnissen, wird aber aus der wässerigen Lösung durch Salze in Gestalt einer Oelschicht wieder abgeschieden. **Normale Buttersäure.**

Durch oxydirende Agentien (Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung) wird sie in Oxalsäure, Bernsteinsäure, Propionsäure, Essigsäure und Kohlensäure zerlegt. Ein Gemisch von Kaliumdichromat und Schwefelsäure greift sie nicht an.

Die Buttersäure ist vor allem das Oxydationsproduct des ihr zugehörigen (normalen) Butylalkohols, ist aber auch als Bestandtheil des thierischen Organismus, theils frei, theils an Basen gebunden aufgefunden, so findet sie sich frei im Schweisse, zuweilen in den Magencontentis und in dem übelriechenden Safte, welchen viele Laufkäfer: Arten der Gattung *Carabus*, wenn man sie reizt, aus einer am After liegenden Drüse ejaculiren. Als Glycerid ist die Buttersäure ein Bestandtheil der Butter, bei deren Ranzigwerden sie frei wird; an Basen gebunden hat man sie im Harn und Blute, in den Flüssigkeiten des Fleisches und vieler Drüsen nachgewiesen. Entsteht bei der Gährung von Zucker, Stärke, milchsauren Salzen, bei der trockenen Destillation des Tabacks (buttersaures Ammoniak ist ein Bestandtheil des Tabacksaftes), bei der Oxydation des Coniins, bei der Fäulniss der Albuminate sowie des Leims, Leders, und auf andere Weise mehr. **Bildung und Vorkommen.**

Von ihren Bildungsweisen sind nachstehende theoretisch interessant: **Bildungsweisen.**

1. Man erhält Buttersäure, indem man Propylcyanid so lange mit Kali kocht, als noch Ammoniak entweicht, und das so gebildete Kaliumsalz der Buttersäure durch Schwefelsäure zerlegt:

$$\begin{cases}CH_3\\ CH_2\\ CH_2CN\end{cases} + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \begin{cases}CH_3\\ CH_2\\ CH_2\\ COOK\end{cases} + \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$$

Propylcyanid Buttersaures Kalium

2. Durch successive Einwirkung von Natrium und Jodäthyl auf Essigäther:

$$\begin{cases}CH_2Na\\ COOC_2H_5\end{cases} + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}\right\} = \begin{cases}CH_2C_2H_5\\ COOC_2H_5\end{cases} + \left.\begin{matrix}Na\\J\end{matrix}\right\}$$

Natriumessigäther Jodäthyl Aethylessigsäureäther

Aethylessigsäureäther ist aber identisch mit Buttersäureäther (vergl. S. 145).

Buttersäure-Gährung.

Darstellung. In reichlicher Menge erhält man Buttersäure aus Zucker, indem man denselben mit Kreide, faulem Käse und Wasser gähren lässt. Es wird hierbei zuerst Milchsäure gebildet, die ihrerseits durch die Buttersäuregährung in Buttersäure, Kohlensäure und Wasserstoff zerlegt wird:

2 Mol. Milchsäure	$C_6H_{12}O_6$
geben:	
1 Mol. Buttersäure	$C_4H_8\ O_2$
2 Mol. Kohlensäure	$C_2\quad O_4$
4 At. Wasserstoff	H_4
	$C_6H_{12}O_6$

3 Kilo Rohrzucker, 15 Grm. Weinsäure in 13 Kilo siedenden Wassers gelöst, werden einige Tage stehen gelassen, dann etwa 120 Grm. fauler Käse in 4 Kilo saurer Milch vertheilt, sodann $1\frac{1}{2}$ Kilo Kreide hinzugefügt und die Mischung bei + 30 bis 35° der Gährung überlassen. Nach 5 bis 6 Wochen wird das gleiche Volum Wasser und 4 Kilo krystallisirter Soda zugesetzt, vom gefällten kohlensauren Kalk abfiltrirt, das Filtrat auf 5 Kilo verdunstet, und mit $2\frac{3}{4}$ Kilo vorher mit Wasser verdünnter Schwefelsäure versetzt, wobei sich der grösste Theil der Buttersäure als ölige Schicht abscheidet. Mittelst des Scheidetrichters getrennt, wird sie durch Chlorcalcium entwässert und rectificirt. Durch Destillation der wässerigen Salzlösung mit Schwefelsäure kann noch weitere Buttersäure gewonnen werden.

Buttersaure Salze.

Buttersaure Salze, sind krystallisirbar, in trockenem Zustande geruchlos, in feuchtem aber nach Butter riechend. Die Salze der Alkalien sind zerfliesslich, sie und die Salze der alkalischen Erden zerfallen bei schwacher Glühhitze in kohlensaure Salze und Butyron. Alle sind in Wasser mehr oder weniger löslich, einige lösen sich auch in Weingeist.

Buttersaurer Baryt.

Buttersaures Baryum, $\left.\begin{matrix}C_4H_7O_2\\C_4H_7O_2\end{matrix}\right\}Ba''$, krystallisirt mit 1 oder 2 Mol. Krystallwasser in perlglänzenden, in Wasser und Weingeist löslichen Blättchen. Auf Wasser geworfen, rotiren die Krystalle ähnlich dem Campher, bis sie gelöst sind.

Buttersaures Silber.

Buttersaures Silber, $\left.\begin{matrix}C_4H_7O'\\Ag\end{matrix}\right\}O$, stellt in heissem Wasser lösliche, am Lichte sich schwärzende, glänzende Blättchen dar.

Buttersaure und essigsaure Salze zu gleichen Molekülen vermischt, krystallisiren aus Lösungen zu den butteressigsauren Salzen, die den propionsauren Salzen isomer sind. Man hat darin eine eigenthümliche Säure: die Butteressigsäure, angenommen.

Butteressigsäure.

Von Aethern der Buttersäure führen wir nachstehende auf:

Buttersaures Methyl: $\left.\begin{matrix} C_4H_7O' \\ CH_3' \end{matrix}\right\} O$. Wasserhelle Flüssigkeit von 1·029 specif. Gew. und 102° C. Siedepunkt, von Reinetten ähnlichem, angenehmem Geruch, in Wasser wenig löslich.

Buttersaures Methyl.

Das sich erhitzende Gemisch von 2 Thln. Buttersäure, 2 Thln. Methylalkohol und 1 Thl. Schwefelsäure zerfällt sogleich in zwei Schichten, wovon die obere Buttersäure-Methyläther ist. Sie wird abgenommen, für sich destillirt und durch Entwässern und Rectificiren gereinigt.

Buttersaures Aethyl: $\left.\begin{matrix} C_4H_7O' \\ C_2H_5' \end{matrix}\right\} O$.

Buttersaures Aethyl.

Wasserhelles, bewegliches Fluidum von 0·901 specif. Gewicht und 119° C. Siedepunkt. Riecht sehr angenehm nach Ananas, Reinetten, oder wohl auch nach gutem Rum, schmeckt süss und etwas brennend, ist in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich und sehr leicht entzündlich.

Der Buttersäureäther wird vielfach angewendet. Er dient zum Aromatisiren schlechter Rumsorten, und zur Bereitung eines künstlichen Rums. Unter dem Namen Ananas-Oel (*pine apple oil*) kommt eine Essenz in den Handel, welche nichts wie mit Weingeist verdünnter Buttersäureäther ist. Sie wird in der Parfümerie, zum Aromatisiren von Confituren und in England zur Bereitung eines limonadeartigen Getränkes, des *pine apple ale*, angewendet. Es ist möglich, dass der Geruch alten edlen Rums, das Bouquet gewisser Bordeauxweine, vielleicht auch das Arom einiger Obstarten, von geringen Mengen Buttersäureäthers herrührt.

Ist mit Weingeist verdünnt das Ananasöl des Handels.

Man erhält den Buttersäureäther beim Vermischen von Buttersäure mit der gleichen Gewichtsmenge Alkohol und Schwefelsäurehydrat; der Aether scheidet sich sogleich ab und wird durch Waschen mit Wasser und Rectification über Chlorcalcium gereinigt. Im Grossen, zur Anwendung in der Industrie stellt man den Buttersäureäther dar, indem man Butter mit Kali verseift, die erhaltene Seife in möglichst wenig starkem Alkohol in der Wärme löst, mit einem Gemisch von Alkohol und Schwefelsäure bis zur sauren Reaction versetzt und destillirt. Das Destillat wird wie oben gereinigt. Der so dargestellte Aether enthält wahrscheinlich noch Capron-, Caprin- und Caprylsäureäther, die aber ebenfalls wohlriechend sind, und daher die Anwendung nicht beeinträchtigen.

Darstellung.

Buttersaures Amyl, $\left.\begin{matrix} C_4H_7O' \\ C_5H_{11}' \end{matrix}\right\} O$, ist noch wenig gekannt. Sehr angenehm nach Aepfeln und Birnen riechende, bei 176° C. siedende Flüssigkeit. Wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Buttersaures Amyl.

Wird durch Destillation eines Gemisches von buttersaurem Natrium, Amylalkohol und Schwefelsäure gewonnen.

Buttersaures Hexyl und buttersaures Octyl sind Bestandtheile des ätherischen Oeles von *Heracleum giganteum*.

Substitutionsderivate der normalen Buttersäure.

Substitutionsderivate der normalen Buttersäure.

Es sind mehrere Chlor- und Bromsubstitutionsderivate dargestellt, aber im Allgemeinen wenig studirt; auch ihre Structur ist ungewiss.

Monochlorbuttersäure, $C_4H_7ClO_2$, erhält man durch Einwirkung von Chlor auf Buttersäure bei Gegenwart von Jod. Ist krystallisirbar.

Monobrombuttersäure: $C_4H_7BrO_2$, entsteht beim Erhitzen von Buttersäure mit Brom auf 130 bis 140° in zugeschmolzenen Röhren. Nicht ohne Zersetzung destillirbare Flüssigkeit. Auch eine Dibrombuttersäure, $C_4H_6Br_2O_2$, ist in ähnlicher Weise dargestellt. Sie ist krystallisirbar.

Von den Sulfoderivaten der Buttersäure erwähnen wir die in analoger Weise wie die Thiacetsäure, nämlich durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Buttersäure dargestellte.

Thiobuttersäure: $\left.\begin{matrix}C_4H_7O'\\H\end{matrix}\right\}S$, eine sehr unangenehm riechende, leicht zersetzbare Flüssigkeit.

2. **Isobuttersäure**: $\left.\begin{matrix}CH_3.CH_3.CH.CO\\H\end{matrix}\right\}O$ oder $\begin{matrix}CH_3 \quad CH_3\\ \diagdown\ \diagup \\ CH \\ | \\ COOH\end{matrix}$
(Dimethylessigsäure)

Isobuttersäure.

Der normalen Buttersäure ähnliche, aber weniger unangenehm und haftend riechende, ölige Flüssigkeit von 0·96° specif. Gew. bei 0°, und bei 153° siedend. Etwas schwerer löslich in Wasser wie die normale Säure (sie bedarf 3 Thle. Wasser zur Lösung bei gewöhnlicher Temperatur). Wird durch längere Einwirkung eines Oxydationsgemisches von Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure zu Essigsäure und Kohlensäure oxydirt. Mit Chromsäure in zugeschmolzenen Röhren erhitzt, liefert sie Aceton, Kohlensäure und Wasser:

$$\begin{matrix}CH_3 \quad CH_3\\ \diagdown\ \diagup \\ CH \\ | \\ COOH\end{matrix} + 2O = \begin{matrix}CH_3 \quad CH_3\\ \diagdown\ \diagup \\ CO\end{matrix} + CO_2 + H_2O$$

Isobuttersäure — Aceton

Die Isobuttersäure ist in reichlicher Menge im Johannisbrod (*Siliqua dulcis*) enthalten und kann daraus mit Vortheil dargestellt werden, indem man die Frucht, fein zerstossen und mit Wasser angerührt, mit Käse und Kreide vergähren lässt, und im Uebrigen wie bei der Darstellung der Normalbuttersäure aus vergohrenem Zucker verfährt.

Man erhält ferner Isobuttersäure durch Oxydation des Gährungsbutylalkohols, d. h. des ihr correspondirenden Alkohols; 2. synthetisch beim Kochen von Isopropylcyanid mit Kali:

$$\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CHCN \\ | \\ CH_3 \end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}O = \begin{matrix} CH_3 \quad CH_3 \\ \diagdown \; \diagup \\ CH \\ | \\ COOK \end{matrix} + \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\}N$$

Isopropylcyanid — Isobuttersaures Kalium

3. endlich durch Behandlung von Dinatriumessigäther mit Jodmethyl:

$$\left\{\begin{matrix} CHNa_2 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix}\right. + 2\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ J \end{matrix}\right. = \begin{matrix} CH_3 \quad CH_3 \\ \diagdown \; \diagup \\ CH \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + NaJ$$

Dinatriumessigäther — Dimethylessigäther

Dimethylessigäther mit Kali destillirt, liefert die freie Säure.

Es sind mehrere Derivate der Isobuttersäure dargestellt, welche sofern sie flüssig und flüchtig sind, durchschnittlich einen niedrigeren Siedepunkt zeigen wie die parallel gehenden der Normalsäure. **Derivate der Isobuttersäure.**

Das isobuttersaure Calcium, mit 5 Mol. Krystallwasser krystallisirend, ist in heissem Wasser löslicher wie in kaltem, während das buttersaure Calcium sich umgekehrt verhält. Auch die Krystallform dieses und des Silbersalzes zeigt Verschiedenheiten.

Auch eine Monobromisobuttersäure ist dargestellt. Bei 45° schmelzende Krystalle.

Valeriansäuren.

$C_5H_{10}O_2$.

Nach der Theorie der chemischen Structur wären vier Säuren dieser Formel möglich, nämlich:

I.
$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix}$$
Normale Valeriansäure

II.
$$\begin{matrix} CH_3 \quad CH_3 \\ \diagdown \; \diagup \\ CH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix}$$
Isopropylessigsäure

III.
$$\begin{matrix} CH_3 \quad C_2H_5 \\ \diagdown \; \diagup \\ CH \\ | \\ COOH \end{matrix}$$
Methyläthylessigsäure

IV.
$$\begin{matrix} & CH_3 & \\ & | & \\ CH_3 - & C & - CH_3 \\ & | & \\ & COOH & \end{matrix}$$
Trimethylessigsäure

Nur zwei davon sind bekannt: die dem normalen Amylalkohol (vgl. S. 133) entsprechende normale Valeriansäure I. und die dem Gährungsamylalkohol (vgl. S. 131) entsprechende Valeriansäure II.

1. **Normale Valeriansäure:** $\left.\begin{matrix}CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CO\\ H\end{matrix}\right\}O$

oder $\left\{\begin{matrix}CH_3\\ |\\ CH_2\\ |\\ CH_2\\ |\\ CH_2\\ |\\ COOH\end{matrix}\right.$

Farblose, der Buttersäure ähnlich riechende ölige Flüssigkeit, auch bei — 16° noch nicht fest, von 0·9577 specif. Gew. bei 184 bis 185° siedend. In dem 27fachen Volum Wasser löslich.

Wurde bislang nur auf einem Wege: durch Zersetzung von normalem Butylcyanid mittelst Kali dargestellt (typische Reaction zur Darstellung der fetten Säuren).

Normale Valeriansäure. Die normalen valeriansauren Salze sind in Wasser meist löslich und zum grossen Theile krystallisirbar. Das Baryumsalz krystallisirt in kleinen Blättchen, das Kalksalz enthält 1 Mol. Krystallwasser, und ist in kaltem Wasser löslicher wie in heissem. Das Zinksalz zersetzt sich bis auf 100° erhitzt, nicht.

2. **Gewöhnliche Valeriansäure:**
(Isopropylessigsäure)

$$\left.\begin{matrix}CH_3.CH_3.CH.CH_2.CO\\ H\end{matrix}\right\}O \quad \text{oder} \quad \begin{matrix}CH_3 \quad CH_3\\ \diagdown \diagup\\ CH\\ |\\ CH_2\\ |\\ COOH\end{matrix}$$

Gewöhnliche Valeriansäure. Dünne, farblose, ölige Flüssigkeit von durchdringendem, lange haftendem, käseartigem Geruch und scharfem Geschmack. Siedet bei 174 bis 175° C., specifisches Gewicht 0·95 bei 0°; schwimmt daher auf Wasser, mit dem sie sich nur schwierig mischt. Bedarf 30 Theile Wasser zur Auflösung, und wird aus der wässerigen Lösung durch Salze als Oelschicht abgeschieden.

Vorkommen und Bildung. Die Valeriansäure kommt in der Baldrianwurzel: *R. Valerianae officinalis* (daher ihr Name), in den Beeren und der Rinde von *Viburnum opulus*, der Angelicawurzel, der Wurzel von *Athamanta Oreoselinum* etc. im Oel mehrerer Delphinarten, namentlich *Delphinus globiceps* und im Käse, insbesondere im gefaulten vor. Ihre Bildungsweisen sind ähnliche wie die der Buttersäure. Als die dem optisch inactiven Gährungsamylalkohol entsprechende Säure entsteht sie durch Oxydation desselben, sodann bei dem Erhitzen von Isobutylcyanid mit Kali, und bei der Behandlung von Natriumessigäther mit Isopropyljodid; der so gebildete Isopropylessigäther wird, um die Säure zu gewinnen, durch Kali zerlegt. Ob die beim Ranzigwerden der Fette, bei der Oxydation und der Fäulniss der Albuminate, bei der Oxydation der Oelsäure durch Salpetersäure neben allen übrigen flüchtigen Säuren der Reihe, bei der Oxydation des Leims durch Chromsäure, bei dem Schmelzen der Albuminate, oder auch wohl des Leucins mit Kalihydrat, und auf mehrfach andere Weise gebildete Valeriansäure mit der gewöhnlichen identisch ist, erscheint zweifelhaft. Sicher aber ist, dass aus optisch activem Gährungsamylalkohol durch

Oxydation eine optisch active Valeriansäure erhalten wird, die sich von der gewöhnlichen durch einen etwas niedrigeren Siedepunkt, 172 bis 173°, und dadurch unterscheidet, dass ihr Barytsalz nicht krystallisirbar ist. Auch die aus Leucin dargestellte Säure dreht nach rechts, aber viel schwächer (optisch active Säure + 48·7, aus Leucin gewonnene + 17 bei 22° C.) Die gewöhnliche Säure ist optisch inactiv. Die optisch active Säure wird übrigens durch Erhitzen mit einigen Tropfen Schwefelsäure ebenfalls optisch inactiv.

Die beste Methode ihrer Darstellung besteht darin, Gährungsamylalkohol mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure zu destilliren. Das Destillat enthält freie Valeriansäure, valeriansaures Amyl und Valeraldehyd. Durch Schütteln mit Kalilauge löst sich die Valeriansäure als valeriansaures Kalium auf, während valeriansaures Amyl und Valeraldehyd ungelöst bleiben. Man trennt die unlösliche Oelschicht von der Lösung, verdunstet letztere und zerlegt das valeriansaure Kalium durch Destillation mit Schwefelsäure. Darstellung.

Valeriansaure Salze. Die Salze der gewöhnlichen Valeriansäure mit Alkalien sind sehr leicht löslich und nur schwierig krystallisirt zu erhalten, die meisten übrigen Salze krystallisiren in perlmutterglänzenden Blättchen; alle schmecken und riechen namentlich im feuchten Zustande baldrianartig. In höherer Temperatur verhalten sie sich analog den buttersauren. Das Kaliumsalz verliert beim Erhitzen anfänglich reine Valeriansäure, das Kalk- und Barytsalz geben Valeron und andere Ketone. Man erhält die valeriansauren Salze durch Sättigen der betreffenden Basen, oder ihrer kohlensauren Verbindungen mit freier Valeriansäure, oder durch doppelte Zersetzung. Valeriansaure Salze.

Valeriansaures Baryum, krystallisirt in glänzenden, leicht zerreiblichen Säulen und ist in Wasser leichter löslich, wie das Salz der normalen Säure. Valeriansaurer Baryt.

Valeriansaures Zink, krystallisirt in weissen, perlmutterglänzenden Schüppchen und Blättchen; es riecht nach Baldriansäure, fühlt sich fettig an und ist in Wasser ziemlich schwer, leichter in Alkohol löslich. Ueber 80° erhitzt, zersetzt es sich. Es ist als Heilmittel officinell. Valeriansaures Zink. Das valeriansaure Zink ist officinell.

Valeriansaures Silber entsteht beim Vermischen der Lösungen von baldriansaurem Kalium oder Natrium und salpetersaurem Silber als weisser käsiger Niederschlag, der in kochendem Wasser löslich ist; aus der erkaltenden Lösung scheidet sich das valeriansaure Silber in feinen silberglänzenden Blättchen aus. Valeriansaures Silber.

Von den zusammengesetzten Aethern der Valeriansäure verdient besondere Erwähnung:

Valeriansaures Amyl, $\left.\begin{matrix} C_5H_9O' \\ C_5H_{11}' \end{matrix}\right\} O$. Bewegliche, durchdringend nach Aepfeln riechende, bei 196° C. siedende, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit. Mit Weingeist und Aether mischt sie sich in allen Verhältnissen. Die weingeistige verdünnte Lösung hat einen angenehmen Aepfelgeruch und wird unter dem Namen Apfelöl, *apple-oil*, in der Parfümerie angewandt. Das valeriansaure Amyl kommt mit Weingeist verdünnt unter dem Namen Apfelöl in den Handel.

Von Substitutionsderivaten der Valeriansäure sind mehrere dargestellt, worunter eine Monobromvaleriansäure, durch Erhitzen von

Valeriansäure mit Brom, und zwei gechlorte Säuren (Tri- und Tetrachlorvaleriansäure).

Capronsäuren.

$C_6H_{12}O_2$

$$\left.\begin{matrix} C_6H_{11}O' \\ H \end{matrix}\right\} O \quad = \quad \left\{\begin{matrix} C_5H_{11} \\ | \\ COOH \end{matrix}\right.$$

Säuren dieser empirischen Formel sind vier bekannt, aber nur wenig studirt.

1. **Normale Capronsäure:** $\left.\begin{matrix} CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CO \\ H \end{matrix}\right\} O$

oder

$$\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix}\right.$$

wurde aus normalem Amylcyanid durch Erhitzen mit Kali nach der typischen Reaction dargestellt:

$$\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2.CN \end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O = \left\{\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$$

Normales Amylcyanid — Normale Capronsäure

Normale Capronsäure.

Wasserklare, mit Wasser nicht mischbare, scharf sauer schmeckende Flüssigkeit, schwächer und weniger unangenehm riechend, wie die unten folgende gewöhnliche Capronsäure. Siedet bei 204·5 bis 206°. Specif. Gew. bei 0° 0·9449. Derivate dieser Säure sind vorläufig nicht bekannt.

2. **Gewöhnliche Capronsäure:** $\left.\begin{matrix} CH_3.CH_3.CH.CH_2.CH_2.CO \\ H \end{matrix}\right\} O$
(Isobutylessigsäure)

oder

$$\begin{matrix} CH_3 \quad CH_3 \\ \diagdown \; \diagup \\ CH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix}$$

Wasserhelle, ölige Flüssigkeit von eigenthümlichem Schweissgeruch, von 0·922 specif. Gewicht und 195 bis 198° C. Siedepunkt, erstarrt bei + 5° krystallinisch. Besitzt einen brennenden Geschmack, schwimmt auf Wasser, ist darin nur schwer löslich, löst sich aber in Alkohol in jedem Verhältnisse. Gewöhnliche Capronsäure.

Die Capronsäure ist neben anderen Säuren der Reihe in der Butter enthalten, ferner im Cocosnussöl, der Wurzel von *Arnica montana*, in *Satyrium hircinum*, im Fruchtfleische von *Gingko biloba*, im menschlichen Schweisse und im Limburger Käse. Man erhält sie aus Gährungsamylcyanid beim Kochen mit Kali, was für ihre Structur Aufschluss gebend ist: Vorkommen und Bildung.

$$\begin{matrix} CH_3 \quad CH_3 \\ \diagdown\diagup \\ CH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2CN \end{matrix} + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \begin{matrix} CH_3 \quad CH_3 \\ \diagdown\diagup \\ CH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix} + \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$$

Gährungsamylcyanid Isobutylessigsäure

Sie bildet sich ferner bei der Oxydation der Albuminate durch Braunstein und Schwefelsäure, sowie auch wahrscheinlich bei der Fäulniss derselben, bei der Oxydation der Oelsäure durch Salpetersäure und jener des Oenanthaldehyds und der Oenanthylsäure. Sie wird endlich auch bei der Einwirkung von Kali auf Cyanamyl erzeugt, was eine vortheilhafte Methode ihrer Darstellung ist:

$$C_6H_{11}N + 2H_2O = C_6H_{12}O_2 + NH_3$$

Cyanamyl Capronsäure

Das Cyanamyl ist nämlich als das Nitril der Capronsäure, als Capronitril, d. h. als capronsaures Ammonium *minus* 2 Mol. Wasser zu betrachten. Indem daher das Cyanamyl bei der Behandlung mit Kali 2 Mol. Wasser aufnimmt, verwandelt es sich wieder in Capronsäure und Ammoniak, oder capronsaures Ammonium.

Auch auf synthetischem Wege ist Capronsäure zu erhalten, nämlich durch Behandlung von Amylnatrium mit Kohlensäure:

$$C_5H_{11}Na + CO_2 = C_6H_{11}NaO_2.$$

Capronsaure Salze. Dieselben schmecken und riechen der Säure sehr ähnlich und sind meist in Wasser löslich und krystallisirbar. Das Barytsalz krystallisirt in langen büschelförmig vereinigten seidenglänzenden Nadeln, das Silbersalz in grossen Blättern. Capronsaure Salze und Aether derselben.

Die zusammengesetzten Aether der Capronsäure sind aromatisch riechende Flüssigkeiten. Capronsaures Hexyl und capronsaures Octyl sind Bestandtheile des ätherischen Oeles verschiedener *Heracleumarten*.

Noch ist zu erwähnen, dass die aus gewöhnlichem Cyanamyl dargestellte Capronsäure die Polarisationsebene nach rechts ablenkt, wenn das Cyanamyl

aus optisch activem Amylalkohol bereitet wurde, während, wenn dazu inactiver Amylalkohol diente, auch die Säure inactiv ist.

2. Isocapronsäure:

$$\begin{array}{c} CH_3 \quad CH_3 \\ \diagdown \;\; \diagup \\ CH \\ | \\ CH_3 - CH \\ | \\ COOH \end{array}$$

und **3. Diäthylessigsäure:**

$$\begin{array}{c} C_2H_5 \quad C_2H_5 \\ \diagdown \;\; \diagup \\ CH \\ | \\ COOH \end{array}$$

Isocapronsäure und Diäthylessigsäure.

erstere aus dem Cyanid des Methylisopropylcarbinols (vergl. S. 134) nach der typischen Reaction, letztere aus Dinatriumessigäther und Jodäthyl dargestellt (vergl. S. 157), sind ihren Eigenschaften nach kaum gekannt. Beide Säuren sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. Säuren von der Zusammensetzung der Capronsäure, aber unbekannter Constitution werden auch aus den primären Hexylalkoholen erhalten.

Von den nun folgenden höheren Gliedern der Reihe der fetten Säuren sind Isomerien mit Sicherheit nicht bekannt, und ihre Constitution unerforscht.

Oenanthylsäure.

$C_7H_{14}O_2$.

$$\left.\begin{array}{r} C_7H_{13}O' \\ H \end{array}\right\} O \quad = \quad \left.\begin{array}{r} C_6H_{13}CO \\ H \end{array}\right\} O$$

Oenanthylsäure.

Farblose, aromatisch riechende ölige Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, darauf schwimmend, löslich dagegen in Alkohol und Aether. Siedet bei 212° C., wobei aber ein Theil bereits zersetzt wird. Mit Baryt erhitzt, liefert sie Hexan: C_6H_{14}.

Die Oenanthylsäure erhält man durch Oxydation des Oenanthols, des Ricinusöls, der Oelsäure, des Wachses und verschiedener Fette mittelst Salpetersäure, sowie beim Schmelzen von Sebacylsäure mit Kalihydrat. Auch durch Behandlung von Natriumessigäther mit Gährungsamyljodid wird eine Oenanthylsäure erhalten, ob identisch mit der obigen bleibt dahin gestellt.

Oenanthylsaure Salze.

Die önanthylsauren Salze verhalten sich im Allgemeinen denen der anderen flüchtigen fetten Säuren ähnlich; die Salze der Alkalien sind in Wasser löslich, die der alkalischen Erden schwer löslich, die der anderen Metalloxyde sind unlöslich in Wasser, aber einige davon löslich in Alkohol.

Caprylsäure.

$C_8 H_{16} O_2$.

$$\left.\begin{matrix}C_8 H_{15} O'\\ H\end{matrix}\right\} O \quad = \quad \left.\begin{matrix}C_7 H_{15} CO\\ H\end{matrix}\right\} O$$

Oelige, nach Schweiss riechende Flüssigkeit von 0·90 specif. Gewicht, bei + 9° in Nadeln erstarrend, bei + 13° C. schmelzend, bei 234° C. siedend. In Wasser sehr wenig, in Alkohol und Aether in allen Verhältnissen löslich. Ist ein Bestandtheil ranziger Fette, der Butter, des Cocosnussöls, des Runkelrübenfuselöls, des Weinfuselöls, des Käses, soll auch in der Wurzel von *Arnica montana* vorkommen und wird durch Oxydation des primären Octylalkohols (vergl. S. 137), durch Oxydation der Oelsäure, und vieler Fette mittelst Salpetersäure ebenfalls erhalten. **Caprylsäure.**

Die caprylsauren Salze sind im Allgemeinen schwerer löslich als die der vorhergehenden Säuren. Nur die mit alkalischer Basis sind leicht löslich in Wasser. Der caprylsaure Baryt krystallisirt in feinen fettglänzenden Schüppchen. Er bedarf 50 Thle. kochendes Wasser zur Lösung. **Caprylsaure Salze.**

Von den zusammengesetzten Aethern des Capryls sind das caprylsaure Methyl und Aethyl dargestellt. Das caprylsaure Aethyl hat einen lieblichen Geruch nach Ananas. **Zus. Aetherarten.**

Pelargonsäure.

$C_9 H_{18} O_2$.

$$\left.\begin{matrix}C_9 H_{17} O'\\ H\end{matrix}\right\} O \quad = \quad \left.\begin{matrix}C_8 H_{17} . CO\\ H\end{matrix}\right\} O$$

Oelartige Flüssigkeit, in der Kälte krystallinisch erstarrend, bei — 7° schmelzend, und bei 248 bis 250° C. siedend. In Wasser ist die Pelargonsäure so gut wie unlöslich, löslich dagegen in Alkohol und Aether. **Pelargonsäure.**

Die Pelargonsäure ist in den Blättern von *Pelargonium roseum*, einer unter dem Namen „rosenduftender Kranichschnabel" bekannten Pflanze aus der Familie der *Geraniaceae* enthalten, und entsteht durch Oxydation der Oelsäure und vieler Fette, sowie des Rautenöles. Die Salze und Aether der Pelargonsäure sind noch wenig studirt, von ersteren sind nur die der Alkalien in Wasser löslich. **Vorkommen.**

Caprinsäure.

$C_{10}H_{20}O_2$.

$$\left.\begin{matrix}C_{10}H_{19}O' \\ H\end{matrix}\right\}O \quad = \quad \left.\begin{matrix}C_9H_{19}.CO \\ H\end{matrix}\right\}O$$

Caprinsäure. Weisse krystallinische Masse von schwachem Schweiss- oder Bocksgeruch, die bei 29·5° C. schmilzt, sich mit Wasserdämpfen bei der Destillation in wenig erheblicher Menge verflüchtigt, für sich aber erst bei 268 bis 270° C., wobei sie sich gelblich färbt, destillirt. In Wasser wenig löslich, schwimmt auf demselben, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Vorkommen und Bildung. Die Caprinsäure ist ein Bestandtheil der Butter der Kuh- und Ziegenmilch, des Cocosnussöls, des Leberthrans, des Fuselöls der schottischen Branntweinbrennereien, des Fuselöls des aus Rübenmelasse gewonnenen Branntweins und des Weinfuselöls.

Caprinsaure Salze und Aether. Caprinsaure Salze. Von diesen sind nur die mit Alkalien in Wasser leicht löslich. Der caprinsaure Baryt krystallisirt in feinen fettglänzenden Nadeln oder Schüppchen, löst sich sehr schwer in kochendem Wasser, leicht in Alkohol. Der Caprinsäure-Aethyläther ist eine obstartig riechende, bei 243° C. siedende Flüssigkeit von 0·862 specif. Gewicht. Auch der Methyl- und Amyläther sind dargestellt.

Laurinsäure.

$C_{12}H_{24}O_2$.

$$\left.\begin{matrix}C_{12}H_{23}O' \\ H\end{matrix}\right\}O \quad = \quad \left.\begin{matrix}C_{11}H_{23}.CO \\ H\end{matrix}\right\}O$$

Laurinsäure. Schuppig krystallinische Masse, oder aus Alkohol krystallisirt, spiessige, nadelförmige Krystalle. Sie schmilzt bei 43·6° C., ist geschmack- und geruchlos, leichter als Wasser, unlöslich darin, löslich aber in Alkohol und Aether.

Ihre Salze sind mit Ausnahme der mit alkalischer Basis in Wasser unlöslich, in Alkohol aber zum Theil löslich. Das laurinsaure Aethyl, welches man erhält, indem man durch die alkoholische Lösung der Laurinsäure Chlorwasserstoffgas leitet, und hierauf den Aether mit Wasser fällt, ist ein dickliches, angenehm obstartig riechendes Oel, bei 269° C. siedend.

Vorkommen. Die Laurinsäure ist als Glycerid ein Bestandtheil des Fettes verschiedener Lorbeerarten, namentlich der Früchte der Lorbeeren, ferner der Pichurimbohnen: *Fabae Pichurim minores* (von *Ocotea pichury minor Mart.*), daher der Name Pichurimtalgsäure für Laurinsäure, des Fettes von *Coccus Axin*, einer auf *Schinus*-Arten in Mexico lebenden Coccus-

art (als Arzneimittel unter der Bezeichnung *Age* oder *Axin* in Mexico benutzt), des Dikabrotes (Früchte von *Mangifera Galonensis*, Afrika), — des Cocosnussöls, des Knochenmarkfettes und des Walraths.

Myristinsäure.

$C_{14}H_{28}O_2$.

$$\left.\begin{matrix}C_{14}H_{27}O\\H\end{matrix}\right\}O \quad = \quad \left.\begin{matrix}C_{13}H_{27}CO\\H\end{matrix}\right\}O$$

Schneeweisse, krystallinische, bei 53 bis 54° C. schmelzende Masse, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Bei der Destillation geht ein Theil der Säure unzersetzt über. Von den Salzen der Myristinsäure gilt das von den laurinsauren Salzen Gesagte. Der Myristinsäure-Aethyläther, auf analoge Weise, wie das laurinsaure Aethyl erhalten, krystallisirt aus Alkohol in grossen, harten Krystallen, die leicht schmelzbar sind. Myristinsäure.

Die Myristinsäure ist als Glycerid ein Bestandtheil des Fettes der Früchte von *Myristica moschata*: der Muskatbutter, ausserdem ist sie im Walrath, im Cocosnussöl, im Dikabrote (vergl. oben) und im Fette der Insektengattung *Coccus* enthalten. Auch ein Bestandtheil der Kuhbutter wäre sie nach einigen Chemikern. Vorkommen.

Palmitinsäure.

$C_{16}H_{32}O_2$.

$$\left.\begin{matrix}C_{16}H_{31}O\\H\end{matrix}\right\}O \quad = \quad \left.\begin{matrix}C_{15}H_{31}CO\\H\end{matrix}\right\}O$$

Schöne weisse, büschelförmig vereinigte, sich fettig anfühlende, geruch- und geschmacklose Nadeln, bei 62° C. schmelzend, und beim Erkalten in der Form zusammengehäufter, krystallinischer Schuppen erstarrend. In Wasser ist sie unlöslich, löslich dagegen in kochendem Alkohol und Aether. Die Lösungen reagiren deutlich sauer. Bei vorsichtigem Erhitzen können kleine Quantitäten unzersetzt verflüchtigt werden. Palmitinsäure.

Als Glycerid ist die Palmitinsäure ein Bestandtheil fast aller Fette, namentlich ein vorwiegender Bestandtheil der festweichen, salbenartigen und überhaupt der thierischen Fette, so des Menschen- und Schweinefetts, der Kuhbutter, des Hammeltalgs u. s. w.; als freie Säure ist sie in altem Palmöl: dem pomeranzengelben, butterartigen Fett aus den grünen Früchten von *Avoira Elaëis* oder *Elaëis Guineensis* aufgefunden; als Palmitinsäure-Cetyläther bildet sie den Hauptbestandtheil des Walraths und als Palmitinsäure-Myricyläther den Hauptbestandtheil des Bienenwachses. Aus dem Cetylalkohol, dessen correspondirende Vorkommen.

Säure sie ist, wird sie durch Erhitzen mit Natronkalk, aus der Oelsäure durch Schmelzen mit Kalihydrat erhalten.

Die Salze der Palmitinsäure gleichen denen der übrigen Fettsäuren. Die palmitinsauren Alkalien sind in Wasser löslich, werden aber durch einen Ueberschuss von Wasser in freies Alkali und sich ausscheidende saure Salze zerlegt. Auch durch Kochsalz werden die palmitinsauren Alkalien aus der Lösung ausgeschieden.

Von den Aethern der Palmitinsäure ist das palmitinsaure Aethyl, Amyl und Cetyl dargestellt.

Palmitinsäure-Cetyläther ist der Hauptbestandtheil des Walraths.

Palmitinsaures Cetyl, Palmitinsäure-Cetyläther: $\left.\begin{matrix} C_{16}H_{31}O' \\ C_{16}H_{33}' \end{matrix}\right\} O$, ist der Hauptbestandtheil des Walrathes *Sperma Ceti*, *Cetaceum*, aus dem er durch wiederholtes Umkrystallisiren des käuflichen Walraths rein erhalten werden kann. Auch im Fett der Delphine soll er vorkommen. Derselbe stellt weisse, glänzende, geruch- und geschmacklose Blättchen dar, die bei 53° C. schmelzen. In Wasser ist er unlöslich, löslich in kochendem Alkohol, in Aether, Terpentinöl und fetten Oelen. Bei vorsichtigem Erhitzen und Luftabschluss kann er unzersetzt destillirt werden. Weingeistiges Kali zerlegt ihn leicht in palmitinsaures Kalium und Cetylalkohol.

Stearinsäure.

$C_{18}H_{36}O_2$.

$$\left.\begin{matrix} C_{18}H_{35}O' \\ H \end{matrix}\right\} O \quad = \quad \left.\begin{matrix} C_{17}H_{35}.CO \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Stearinsäure.

Farblose, glänzende, geschmack- und geruchlose, krystallinische Masse, oder aus heissem Alkohol krystallisirt, silberglänzende, weisse Blättchen und Schuppen. Schmilzt bei 69·2° C. und erstarrt zu einer wachsartigen krystallinischen Masse. Sie ist unlöslich in Wasser, leichter als dieses, löslich in Alkohol und Aether, und röthet in ihren Lösungen Lackmus stark. Kleine Mengen davon können bei Luftabschluss unzersetzt destillirt werden.

Ueber ihren Schmelzpunkt erhitzt, zersetzt sie sich in Palmitinsäure, Palmiton und einen öligen Kohlenwasserstoff. Durch Kochen mit Salpetersäure wird sie in mehrere niedrigere Glieder der homologen Säurereihe verwandelt. Als Glycerid kommt die Stearinsäure in den meisten Fetten vor, namentlich aber fehlt sie in keinem thierischen Fette und macht den vorwiegenden Bestandtheil der Talgarten der Pflanzenfresser, insbesondere des Hammeltalgs aus: daher der Name Talgsäure. Je reicher ein Fett an Talgsäure, desto fester ist es, und je mehr darin die Talgsäure gegenüber der Palmitinsäure und Oelsäure zurücktritt, desto weicher oder flüssiger ist es.

Vorkommen.

Von den stearinsauren Salzen sind nur die stearinsauren Alkalien in Wasser löslich, die Lösungen schäumen und werden durch viel Wasser in sich ausscheidende saure Salze, und in gelöst bleibendes freies Alkali zerlegt. Auch in Weingeist sind die Alkalisalze löslich. Gegen Kochsalz verhalten sich die wässerigen Lösungen wie die der palmitinsauren Alkalien. Die stearinsauren Alkalien sind Hauptbestandtheile unserer Seifen, von denen weiter unten ausführlich die Rede sein wird. **Stearinsaure Salze.**

Die Aether der Stearinsäure werden so wie die der Palmitinsäure dargestellt. Es sind feste krystallinische, leicht schmelzbare Substanzen, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. **Aether der Stearinsäure.**

Die Stearinsäure wird technisch angewandt. Unsere sogenannten Stearinkerzen bestehen aus Stearinsäure, und es gründet sich ihre Anwendung zu Kerzen darauf, dass sie ein Material darstellt, welches alle Vorzüge des Wachses bei viel niedrigerem Preise in sich vereinigt. **Anwendung zu den Stearinkerzen.**

In den Stearinkerzen-Fabriken wird die Stearinsäure im Grossen aus Hammelstalg dargestellt. Zu diesem Behufe werden Hammelstalg, oder harte Talgsorten überhaupt mit Kalkmilch verseift, die erhaltene Kalkseife: die Kalksalze der im Talg enthaltenen fetten Säuren, mit Schwefelsäure zersetzt, und die so abgeschiedenen Säuren, ein Gemenge von Palmitinsäure, Stearinsäure und Oelsäure: eine gelbe halbfeste Masse darstellend, unter die hydraulische Presse zwischen erwärmte Platten gebracht, um die flüssige Oelsäure zu entfernen. Die ausgepresste Masse: im Wesentlichen ein Gemenge von Stearinsäure und Palmitinsäure mit Vorwiegen der ersteren, wird mit Wachs versetzt umgeschmolzen, und stellt nun das zur Kerzenfabrikation geeignete Material dar. Es wird geschmolzen in die Kerzenformen gegossen. Den Glanz giebt man den Kerzen durch Ueberfahren mit einem in Weingeist getauchten Lappen. Bevor man der Stearinmasse einen Zusatz von Wachs gab, hat man, um den gleichen Zweck zu erreichen, nämlich zu verhindern, dass die Masse nach dem Schmelzen grob krystallinisch erstarre, etwas Arsenik zugesetzt, ein Verfahren, das in sanitäts-polizeilicher Hinsicht unzulässig ist. **Stearinkerzenfabrikation.**

Die aus dem Bassiaöl, dem durch Auspressen gewonnenen Oele der Samen von *Bassia latifolia*, eines am Himalaya wachsenden Baumes, dargestellte Bassinsäure, sowie die aus den Kokkelskörnern dargestellte Stearophansäure sind mit der Stearinsäure identisch. **Bassin- und Stearophansäure sind mit der Stearinsäure identisch.**

Cerotinsäure.

$$C_{27}H_{54}O_2.$$

$$\left.\begin{matrix}C_{27}H_{53}O\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_{26}H_{53}.CO\\H\end{matrix}\right\}O$$

Weisse, wachsartige, krystallinische, bei 78° C. schmelzende Masse, bei Luftabschluss und vorsichtigem Erhitzen ohne Zersetzung destillirbar. Unlöslich in Wasser, löslich in kochendem Alkohol und in Aether. Aus der alkoholischen Lösung scheidet sie sich in feinen Körnern aus. Von den Salzen und Estern dieser Säure gilt alles von den entsprechenden Verbindungen der Stearinsäure Gesagte. **Cerotinsäure.**

Cerotinsäure ist ein Bestandtheil des Bienenwachses.

Diese Säure im freien Zustande macht den in Weingeist löslichen Theil des Bienenwachses aus, und ist in Verbindung mit Ceryl als Cerotinsäure-Ceryläther ein Bestandtheil des chinesischen Wachses. Aus dem Cerotylalkohol erhält man sie durch Erhitzen mit Natronkalk: $C_{27}H_{56}O + KHO = C_{27}H_{53}KO_2 + 4H$.

Melissinsäure.

$C_{30}H_{60}O_2$.

$$\left.\begin{matrix}C_{30}H_{59}O\\H\end{matrix}\right\}O \quad = \quad \left.\begin{matrix}C_{29}H_{59}.CO\\H\end{matrix}\right\}O$$

Melissinsäure.

Die Melissinsäure erhält man durch Erhitzen des Myricylalkohols mit Natronkalk. Letzterer aber wird aus dem Bienenwachse gewonnen, in welchem er nicht als solcher enthalten ist. Das Bienenwachs enthält nämlich unter anderen Bestandtheilen Palmitinsäure-Myricyläther, der durch Kali in palmitinsaures Kalium und Myricylalkohol übergeführt wird. Dieser, mit Natronkalk erhitzt, geht in Melissinsäure über.

Die Melissinsäure gleicht der Cerotinsäure, hat aber einen höheren Schmelzpunkt. Sie schmilzt nämlich bei 88° C.

Weitere wenig studirte Säuren der Reihe.

Ausser diesen Säuren sind noch einige andere Glieder der Reihe dargestellt, aber noch wenig studirt, so die Margarinsäure: $C_{17}H_{34}O_2$ (nicht zu verwechseln mit dem früher so bezeichneten Gemenge von Palmitinsäure und Stearinsäure), aus Cetyljodid und Cyankalium und Behandlung des so erhaltenen Cetylcyanides mit Kalilauge erhalten, die Hyänasäure, $C_{25}H_{50}O_2$, aus dem Inhalte der Analdrüsentaschen der Hyäne (*Hyäna striata*), welcher ein butterartiges Fett darstellt, die Arachinsäure aus dem Fett der Erdnuss: ***Arachis hypogaea***, und die Behensäure, aus dem Behenöl, welches durch Auspressen der Behennüsse, der Samen der ***Moringa pterygosperma*** gewonnen wird. Die Formel der Arachinsäure ist: $C_{20}H_{40}O_2$, die der Behensäure $C_{22}H_{44}O_2$.

Allgemeiner Weg zur Trennung der festen fetten Säuren.

Allgemeiner Weg zur Trennung der Säuren.

Die festen fetten Säuren kommen in den Fetten nie einzeln, sondern immer mehrere gleichzeitig gemengt vor. Wegen der Aehnlichkeit ihrer Eigenschaften ist es schwierig, sie von einander zu trennen und rein darzustellen. Ein Weg ihrer Trennung besteht darin, die betreffenden Fette mit Kali zu verseifen, d. h. die Säuren an Kali zu binden und die Kalisalze durch Chlorwasserstoffsäure zu zerlegen. Die gefällten Säuren werden in Alkohol gelöst und daraus umkrystallisirt. Dabei scheiden sich als die schwerer löslichen: die Säuren mit dem grössten Kohlenstoffgehalt immer zuerst aus, die Säuren mit geringerem Kohlenstoffgehalt dagegen später. Man fährt mit dem Umkrystallisiren fort, bis die Säuren einen constanten Schmelzpunkt zeigen.

Methode der partiellen Fällung.

Eine andere Methode ist die der partiellen Fällung. Die Säuren werden in Alkohol gelöst, Ammoniak bis zur Neutralisation zugesetzt und nun ein Theil der Säuren durch eine alkoholische Lösung von essigsaurer Bittererde gefällt. Hierbei scheiden sich zuerst die Säuren von höchstem Kohlen-

stoffgehalt ab. Man filtrirt, fällt das Filtrat abermals mit essigsaurer Bittererde und erhält so einen Niederschlag, welcher die Säuren von niederem Moleculargewicht enthält. Diese Niederschläge löst man auf, fällt sie wieder partiell, und erhält so immer reineres Material, welches man endlich in Gestalt einer Reihe von Niederschlägen getrennt, durch Salzsäure zerlegt, und die abgeschiedenen Säuren schliesslich durch Umkrystallisiren aus Alkohol bis zum constanten Schmelzpunkte reinigt.

b. Anhydride.

Allgemeiner Begriff.

Sowie den anorganischen Oxysäuren sogenannte Anhydride entsprechen, welche keinen durch Metalle vertretbaren Wasserstoff mehr enthalten, und die man sich aus den ersteren in der Weise entstanden denken kann, dass dieser Wasserstoff in Verbindung mit von der Säure stammendem Sauerstoff als Wasser ausgetreten ist, so entsprechen auch den organischen Säuren *Anhydride*: Verbindungen, welche keinen *extraradicalen*, durch Metalle auf dem Wege der Salzbildung vertretbaren Wasserstoff mehr enthalten.

Man hat die Anhydride *ein-* und *mehrbasischer* organischer Säuren zu unterscheiden.

Anhydride einbasischer Säuren.

Die Anhydride *einbasischer* organischer Säuren, mithin auch die Anhydride der fetten Säuren sind den *Aethern* vollkommen analoge Atomcomplexe. Sowie die letzteren aus ihren Alkoholen durch Substitution des extraradicalen Wasserstoffatoms durch das im Alkohol bereits enthaltene Alkoholradical (*Aether* schlechthin) oder durch ein anderes Alkoholradical (*gemischte Aether*) entstehen (vergl. S. 77), so sind die Anhydride der einbasischen organischen Säuren, Säuren, deren extraradicales, auf dem Wege der Salzbildung durch Metalle vertretbares Wasserstoffatom durch das in der Säure bereits enthaltene Säureradical (*reine Anhydride*), oder durch ein anderes einwerthiges Säureradical (*gemischte Anhydride*) substituirt ist. Z. B.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5{}'\\H\end{matrix}\right\}O \quad \left.\begin{matrix}C_2H_5{}'\\C_2H_5{}'\end{matrix}\right\}O \quad \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C\ H_3\end{matrix}\right\}O \quad \left.\begin{matrix}C_2H_3O'\\H\end{matrix}\right\}O \quad \left.\begin{matrix}C_2H_3O'\\C_2H_3O'\end{matrix}\right\}O \quad \left.\begin{matrix}C_2H_3O'\\C_7H_5O'\end{matrix}\right\}O$$

Alkohol	Aether	Methyläthyläther	Essigsäure	Essigsäureanhydrid	Essig-Benzoësäureanhydrid

Anhydride mehrbasischer Säuren.

In den Anhydriden der einbasischen organischen Säuren ist mithin das extraradicale Wasserstoffatom ausgetreten, aber kein Sauerstoff; wesentlich anders aber verhalten sich die Anhydride *zwei-* und *mehrbasischer* organischer Säuren zu letzteren selbst; es tritt nämlich bei ihrer Bildung Wasserstoff *und* Sauerstoff und zwar beide extraradical, aus den Säuren aus. Z. B.

$$\left.\begin{matrix}C_4H_4O_2{}''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 = C_4H_4O_2{}''\}O + H_2O$$

Bernsteinsäure — Bernsteinsäureanhydrid

Eigenschaften der Anhydride.

Alle Anhydride sind vollkommen *neutrale* Körper, ohne Reaction auf Pflanzenfarben, unfähig Salze zu bilden, alle aber weiterhin dadurch

charakterisirt, dass sie in Berührung mit Wasser, zuweilen schon an feuchter Luft von selbst, immer aber beim Kochen damit, in die wirklichen Säuren zurückverwandelt werden.

Bei zweibasischen organischen Säuren erfolgt dieser Uebergang durch einfache Aufnahme von Wasser, z. B.

$$C_4H_2O_2''\}O + H_2O = \left.\begin{matrix}C_4H_2O_2''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$$

Bernsteinsäureanhydrid — Bernsteinsäure

bei den einbasischen Säuren in der Art, dass 1 Mol. Anhydrid sich mit 1 Mol. Wasser in 2 Mol. Säure spaltet:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O'\\C_2H_3O'\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_3O'\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_3O'\\H\end{matrix}\right\}O$$

Essigsäureanhydrid — 1 Mol. Essigsäure — 1 Mol. Essigsäure

Bildungsweisen.

Die wichtigeren Bildungsweisen der Anhydride sind folgende:

1. Man erhält die Anhydride einbasischer Säuren, wenn man die Chloride der Säureradicale auf das Natriumsalz derselben Säure, oder einer anderen einbasischen Säure (gemischte Anhydride) einwirken lässt, z. B.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O'\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_2H_3O'\\Na\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_3O'\\C_2H_3O'\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Acetylchlorid — Essigsaures Natrium — Essigsäureanhydrid — Chlornatrium

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O'\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_7H_5O'\\Na\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_3O'\\C_7H_5O'\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Acetylchlorid — Benzoësaures Natrium — Benzoë-Essigsäureanhydrid — Chlornatrium

2. Indem man auf die Salze der betreffenden Säuren Phosphoroxychlorid: PCl_3O, einwirken lässt, z. B.

$$4(C_2H_3KO_2) + PCl_3O = 2(C_4H_6O_3) + 3KCl + KPO_3$$

4 Mol. Kaliumacetat — 2 Mol. Essigsäureanhydrid — Metaphosphors. Kalium

3. Die Anhydride **mehrbasischer** Säuren erhält man durch Erhitzen der Säurehydrate für sich, oder mit Phosphorsäureanhydrid:

$$C_4H_6O_4 = C_4H_4O_3 + H_2O$$

Bernsteinsäure — Bernsteinsäureanhydrid

4. Ebenso aber auch durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf die Säuren:

$$C_4H_6O_4 + PCl_5 = C_4H_4O_3 + PCl_3O + 2HCl$$

Bernsteinsäure — Bernsteinsäureanhydrid — Phosphoroxychlorid

Die **Anhydride der fetten Säuren** sind flüssig oder fest, ebenso wie die entsprechenden Säuren; die flüssigen lassen sich unzersetzt destilliren, allein ihr Siedepunkt liegt durchschnittlich höher, wie jener der Säuren; der Schmelzpunkt der festen dagegen scheint tiefer zu liegen; in Alkohol und Aether sind sie löslich, unlöslich dagegen in Wasser, mit welchem längere Zeit in Berührung oder gekocht, sie in 2 Mol. der entsprechenden Säuren übergehen (siehe oben). Gegenwart von Alkalien beschleunigt diese Umwandlung. Mit Alkoholen erwärmt, verwandeln sie sich, der Zerlegung durch Wasser vollkommen analog, in 1 Mol. eines zusammengesetzten Aethers und 1 Mol. Säure. Z. B. Anhydride der fetten Säuren.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O'\\C_2H_3O'\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_5'\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_3O'\\C_2H_5'\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_3O'\\H\end{matrix}\right\}O$$

Essigsäureanhydrid Aethylalkohol Essigäther Essigsäure

Mit Ammoniak liefern sie Amide (s. weiter unten). Die bis nun mehr oder weniger gekannten Anhydride der fetten Säuren sind folgende:

Essigsäureanhydrid, $(C_2H_3O)_2O$. Der Essigsäure nicht unähnlich riechende, wasserhelle Flüssigkeit von 1,073 specif. Gew. und 138° Siedpunkt. Wird am besten durch Einwirkung von Acetylchlorid auf essigsaures Natrium dargestellt. Behandelt man es mit Baryumsuperoxyd, so erhält man eine sehr merkwürdige, sich wie ein Superoxyd verhaltende Verbindung: Essigsäureanhydrid.

Acetylsuperoxyd: $(C_2H_3O)_2O_2$, nach der Formelgleichung:

$$(C_2H_3O)_2O + Ba''O_2 = (C_2H_3O)_2O_2 + Ba''O$$

Essigsäureanhydrid Acetylsuperoxyd

Zähe Flüssigkeit von stechendem Geschmack, beim Erwärmen unter Zertrümmerung der Gefässe explodirend. Wirkt als energisches Oxydationsmittel, entfärbt Indigo, scheidet Jod aus Jodkalium aus, und verwandelt gelbes Blutlaugensalz in rothes. Kann auch durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Baryumsuperoxyd erhalten werden. Acetylsuperoxyd.

Durch Einwirkung von **Siliciumchlorid** auf Essigsäureanhydrid, oder auf Essigsäure erhält man eine Verbindung, die als ein **intermediäres Anhydrid von Kieselsäure und Essigsäure** betrachtet werden kann: $SiO_4(C_2H_3O)_4$. Weisse krystallinische Masse, sich mit Wasser in gallertige Kieselsäure und Essigsäure zersetzend.

Thiacetsäureanhydrid: $(C_2H_3O)_2S$, wird bei der Destillation von Essigsäureanhydrid mit Phosphorpentasulfid erhalten. Es ist eine bei 121° siedende Flüssigkeit, welche mit Wasser gekocht, sich in Essigsäure und Thiacetsäure spaltet: Thiacetsäureanhydrid.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O'\\C_2H_3O'\end{matrix}\right\}S + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_3O'\\H\end{matrix}\right\}S + \left.\begin{matrix}C_2H_3O'\\H\end{matrix}\right\}O$$

Thiacetsäureanhydrid Thiacetsäure Essigsäure

Propionsäureanhydrid, $(C_3H_5O)_2O$ farblose, mit Wasser nicht mischbare, der Baldrianwurzel ähnlich riechende Flüssigkeit, schwerer wie Wasser, bei 165° siedend. Propionsäureanhydrid.

Butter-säure-anhydrid.

Buttersäureanhydrid, $(C_4 H_7 O)_2 O$, wahrscheinlich aus Gährungsbuttersäure dargestellt, dem Buttersäureäther ähnlich riechende, bei etwa 190° siedende Flüssigkeit von 0,978 specif. Gew. bei 12,5°.

Valerian-säure-anhydrid.

Valeriansäureanhydrid, $(C_5 H_9 O)_2 O$, nach Aepfeln riechendes, bei 215° etwa siedendes, aber bei der Destillation sich partiell zersetzendes Liquidum von 0,934 specif. Gew. bei 15°.

Capron-säure-anhydrid.

Capronsäureanhydrid, $(C_6 H_{11} O)_2 O$, farbloses Oel, von der Capronsäure ähnlichem Geruch; geht an feuchter Luft sehr leicht in die Säure über.

Oenanthyl-säure-anhydrid.

Oenanthylsäureanhydrid, $(C_7 H_{13} O)_2 O$, ölige in der Kälte nach ranziger Butter, beim Erwärmen aromatisch riechende Flüssigkeit von 0,92 specif. Gew. bei 11°.

Capryl-säure-anhydrid.

Caprylsäureanhydrid, $(C_8 H_{15} O)_2 O$, widerlich riechendes Oel, unter 0° schmelzend, bei etwa 290° siedend.

Pelargon-säure-anhydrid.

Pelargonsäureanhydrid, $(C_9 H_{17} O)_2 O$, unter + 5° fest, über dieser Temperatur flüssig.

Die Anhydride der kohlenstoffreicheren Säuren sind nicht, oder nur sehr wenig gekannt; die Isomerien aber überhaupt bei den Anhydriden nicht verfolgt.

c. Aldehyde.

Allgemeiner Begriff.

Bereits S. 71 wurde gezeigt, dass der Uebergang der primären Alkohole in die correspondirenden Säuren mit gleichem Kohlenstoffgehalt kein unmittelbarer sei, indem unter der Einwirkung des Sauerstoffs zunächst zwei Atome Wasserstoff zu Wasser oxydirt werden und als solches austreten, wodurch intermediäre Producte entstehen, die unter der weiteren Einwirkung des oxydirenden Agens erst ein Atom Sauerstoff fixiren, und dadurch in Säuren übergehen. Diese intermediären Oxydationsproducte der primären Alkohole sind die Aldehyde.

Aldehyde sind Alkohole minus 2 At. Wasserstoff.

Hieraus ergiebt sich die chemische Zusammensetzung der Aldehyde ohne Weiteres. Aldehyde sind Alkohole minus 2 At. Wasserstoff (daher der Name von Alcohol dehydrogenatus). Vom Standpunkte der Theorie der chemischen Structur entstehen die Aldehyde aus den correspondirenden primären Alkoholen, indem aus der die letzteren charakterisirenden Atomgruppe: $CH_2 OH$ 2 At. H ohne Ersatz austreten; die Aldehyde enthalten daher die sie charakterisirende Atomgruppe COH.

Isomerien.

Es ist weiterhin klar, dass isomeren primären Alkoholen isomere Aldehyde entsprechen müssen; z. B.

$$\begin{cases} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2OH \end{cases} \qquad \begin{cases} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COH \end{cases} \qquad \begin{array}{c} CH_3 \quad CH_3 \\ \diagdown \diagup \\ CH \\ | \\ CH_2OH \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH_3 \quad CH_3 \\ \diagdown \diagup \\ CH \\ | \\ COH \end{array}$$

Normaler Butylalkohol — Normaler Butylaldehyd — Gährungsbutylalkohol — Gährungsbutylaldehyd

Nicht minder einleuchtend ist es, dass secundäre und tertiäre Alkohole, da sie die Gruppe CH_2OH nicht enthalten, auch keine Aldehyde liefern können. Treten aus den secundären Alkoholen, welche die Atomgruppe CHOH enthalten (s. S. 74), unter der Einwirkung oxydirender Agentien 2 At. H aus, so entstehen sogenannte Ketone; z. B. **Secundäre und tertiäre Alkohole liefern keine Aldehyde.**

$$\begin{cases} CH_3 \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_3 \end{cases} \qquad \qquad \begin{cases} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{cases}$$

Isopropylalkohol — Aceton

Die typische Auffassung betrachtet die Aldehyde als die Hydrüre, d. h. die Wasserstoffverbindungen der Säureradicale; z. B.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\} \text{ oder weiter aufgelöst } \left.\begin{matrix} CH_3CO \\ H \end{matrix}\right\}}_{\text{Aethylaldehyd}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_4H_7O \\ H \end{matrix}\right\} \text{ oder weiter aufgelöst } \left.\begin{matrix} C_3H_7.CO \\ H \end{matrix}\right\}}_{\text{Butylaldehyd}}$$

was aber so ziemlich auf dasselbe hinauskommt, wie die Structurformeln.

Die Aldehyde, meist flüchtige und flüssige Körper, sind vorzugsweise durch folgende Eigenschaften charakterisirt:

1. Alle Aldehyde gehen unter der Einwirkung des Sauerstoffs mehr oder weniger rasch, zuweilen schon einfach in Berührung mit Luft unter Aufnahme von 1 At. Sauerstoff in die correspondirenden Säuren über, von welchen sie sich durch einen Mindergehalt von 1 At. O unterscheiden; die Atomgruppe COH verwandelt sich dabei in die Carboxylgruppe COOH oder CO_2H; dabei nehmen sie, ursprünglich ohne Einwirkung auf Pflanzenfarben, saure Reaction an. Z. B. **Eigenschaften.**

$$\begin{cases} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COH \end{cases} + O = \begin{cases} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{cases}$$

Butylaldehyd . Normale Buttersäure

2. Vermöge ihrer ausgesprochenen Neigung, durch Aufnahme von Sauerstoff in Säuren überzugehen, wirken sie **stark reducirend** auf die Auflösungen der Metalloxyde, und scheiden bei gelindem Erwärmen aus **Silberlösungen** metallisches Silber in Gestalt schöner, an die Glaswand sich anlegender Silberspiegel aus.
3. Mit **Kali** erwärmt, verharzen sie (Aldehydharze), geben aber auch wohl das Kaliumsalz der entsprechenden Säure, unter Entwickelung von Wasserstoffgas.
4. Durch **Wasserstoff** *in statu nascendi*, z. B. durch Natriumamalgam, werden sie in die entsprechenden Alkohole zurückverwandelt; z. B.

$$\underset{\text{Aethylaldehyd}}{C_2H_4O} + 2H = \underset{\text{Aethylalkohol}}{C_2H_6O}$$

dabei wird die Atomgruppe COH in die Atomgruppe CH_2OH zurückverwandelt.
5. Mit **Ammoniak** verbinden sich die meisten Aldehyde direct zu krystallisirbaren Verbindungen (**Aldehyd-Ammoniake**); z. B.

$$\underset{\text{Aethylaldehyd}}{C_2H_4O} + NH_3 = \underset{\text{Aldehydammoniak}}{C_2H_4O, NH_3} = \left.\begin{matrix}CH_3CO\\NH_4\end{matrix}\right\}$$

Aehnliche Verbindungen gehen sie mit **Amiden** (s. w. unten) ein.
6. Sie verbinden sich mit **sauren schwefligsauren Alkalien** zu krystallisirbaren eigenthümlichen Verbindungen: den sogenannten aldehydschwefligsauren Salzen, die sehr leicht zersetzbar sind, und bei der Destillation mit Natriumcarbonat wieder das ursprüngliche Aldehyd liefern:

$$\underset{\text{Aethylaldehyd}}{C_2H_4O} + KHSO_3 = \underset{\text{Aldehydschwefligsaures Natrium}}{C_2H_4O, SO_3KH}$$

7. Die Aldehyde endlich haben grosse Neigung entweder von selbst, oder durch die Einwirkung bisher in unerklärter Weise wirkender, und nicht selten sehr geringer Mengen gewisser Körper sich zu **polymerisiren**, d. h. in Verbindungen von gleicher empirischer Zusammensetzung, aber verdoppeltem oder vervielfachtem Molekulargewicht überzugehen.

Die theoretisch wichtigen Bildungsweisen der Aldehyde sind nachstehende:

Bildungsweisen.

1. Vorsichtige, innerhalb bestimmter Grenzen gehaltene Oxydation vermittelst Platinmohr, Platinschwamm, Kohle, oder durch Oxydationsgemische von Braunstein und verdünnter Schwefelsäure, oder von Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure; endlich Oxydation der stark mit Wasser verdünnten Alkohole an der Luft bei unvollständigem Luftzutritt. In allen diesen Fällen treten 2 Atome H des Alkohols als Wasser aus; z. B.

$$\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2OH \end{matrix}\right. + O = \left\{\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COH \end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Propylalkohol Propylaldehyd

2. **Man unterwirft ein Gemenge gleicher Moleküle von einem Salze der betreffenden Säure, und dem entsprechenden ameisensauren Salze; wenn wir mit M ein beliebiges einwerthiges Metall bezeichnen, nach dem typischen Reactionsschema:**

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3O' \\ M \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} CHO' \\ M \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} C_2H_3O' \\ H \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} CO'' \\ M_2 \end{matrix}\right\} O_2$$

Essigsaures Salz | Ameisensaures Salz | Aldehyd | Kohlensaures Salz

Dieses Verhalten ist deshalb theoretisch sehr wichtig, weil es uns in den Stand setzt, von den Säuren zurück zu den Aldehyden, und von diesen zu den Alkoholen zu gelangen. So stellte man aus der als normal erkannten Gährungsbuttersäure auf diesem Wege den bis dahin unbekannten normalen Butylalkohol, und in analoger Weise den normalen Amylalkohol dar. Indem man ferner die Säuren auf dem angegebenen Wege in die Aldehyde, diese durch Wasserstoff *in statu nascendi* in die Alkohole überführt, aus den letzteren die entsprechenden Jodide darstellt, diese durch Kochen mit Cyankalium in die Cyanide, und diese endlich durch Kochen mit Kali in kohlenstoffreichere Säuren verwandelt, gelingt es von den kohlenstoffärmeren zu den kohlenstoffreicheren Säuren der Reihe aufzusteigen.

Man kann durch eine Reihe von Reactionen von den Säuren zu den Aldehyden und von diesen zu den Alkoholen gelangen.

Die Aldehyde der flüssigen fetten Säuren sind ebenfalls flüssig, jene der eigentlich fetten Säuren, soweit man sie kennt, ebenfalls fest, die niedrigeren Glieder der Reihe sind sehr flüchtig und haben durchschnittlich niedrigere Siedepunkte, wie die entsprechenden Alkohole, und die entsprechenden Säuren, sämmtliche sind völlig neutral, leichter wie Wasser, und die meisten derselben in Wasser nicht oder wenig löslich. Ihr sonstiges Verhalten ist das der Aldehyde überhaupt.

Aldehyde der fetten Säuren.

Methylaldehyd; Formaldehyd: $CH_2O = \left\{\begin{matrix} H \\ | \\ COH \end{matrix}\right.$

Farbloses, stechend riechendes Gas, Augen und Nase heftig reizend, an der Luft sich rasch zu Ameisensäure oxydirend. Die Lösung des Methylaldehyds in Amylalkohol absorbirt ebenfalls rasch Sauerstoff und scheidet aus Silberlösungen metallisches Silber als Silberspiegel aus. Abgedampft, hinterlässt diese Lösung eine polymere Modification: Paramethylaldehyd: $C_3H_6O_3$, eine weisse krystallinische Masse, bereits unter 100° sublimirend, aber in verschlossenen Gefässen bei 152° schmelzend. Bei noch höherer Temperatur beginnt das Paramethylaldehyd zu sieden und geht dabei wieder in 3 Mol. des gewöhnlichen Methylaldehyds über. Methylaldehyd verwandelt sich durch Einwirkung von Schwefelwasser-

Methylaldehyd.

Paramethylaldehyd und Methylsulfaldehyd.

stoff in Methylsulfaldehyd: $C_3H_6S_3$, demnach trimolekulares Paramethylaldehyd, in welchem der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist. Feine, bei 218° schmelzende, nadelförmige Krystalle, ohne Zersetzung flüchtig, schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Bildung. Die Bildungsweisen des Methylaldehyds sind mehrfache. Man erhält es durch Oxydation des Methylalkohols, indem man die Dämpfe des letzteren, gemengt mit Luft über eine glühende Platindrahtspirale leitet. Bildet sich aber auch bei der trockenen Destillation des ameisensauren Kalks, des glykolsauren Kalks, und bei der Behandlung von Methylenjodid mit Silberoxyd.

Aethylaldehyd; Acetaldehyd: $C_2H_4O = \begin{cases} CH_3 \\ | \\ COH \end{cases}$

Aethylaldehyd. Bewegliche, wasserhelle Flüssigkeit von erstickendem, zum Husten reizenden Geruch und 0·807 specif. Gew. bei 0°. Sehr flüchtig, siedet bei 21·8° und mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen. Ist ohne Einwirkung auf Pflanzenfarben, oxydirt sich aber in Berührung mit Luft sehr rasch zu Essigsäure. Scheidet aus Silberlösungen Silberspiegel aus, verharzt beim Erwärmen mit Alkalien, und geht bei der Behandlung mit Natriumamalgam wieder in Aethylalkohol über.

Spuren von Salzsäure, schwefliger Säure, Schwefelsäure, Chlorzink, oder Carbonylchlorür: $COCl_2$, verwandeln den Aethylaldehyd in zwei polymere Modificationen:

Paraldehyd und Metaldehyd. Paraldehyd: $C_6H_{12}O_3$ (3 Mol. Aldehyd verdichtet), eine farblose, unter + 10° krystallinisch erstarrende, und bei 124° siedende Flüssigkeit von 0·989 specif. Gew. bei 15°. In warmem Wasser weniger löslich wie in kaltem. Entsteht aus dem Aldehyd unter Einwirkung obiger Agentien bei gewöhnlicher Temperatur.

Metaldehyd entsteht bei der Einwirkung obiger Körper auf Aldehyd bei einer Temperatur unter 0°. Feine weisse, in Wasser unlösliche Nadeln, unlöslich in Wasser, und wenig löslich in den anderen indifferenten Lösungsmitteln. Sublimirt bei raschem Erhitzen, geht aber beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren wieder vollständig in gewöhnlichen Aldehyd über. Beide polymere Modificationen verwandeln sich auch bei der Destillation mit wenig Schwefelsäure wieder vollständig in gewöhnlichen Aldehyd, und liefern mit Phosphorchlorid behandelt, Aethylidenchlorid (s. w. unten). Die Molekulargrösse des Metaldehyds ist unbekannt.

Durch wasserentziehende Mittel geht der gewöhnliche Aldehyd sehr rasch in Crotonaldehyd über (vergl. weiter unten).

Vorkommen u. Bildung. Aethylaldehyd ist (neben Metaldehyd) in grosser Menge in dem bei der Spiritusdestillation erhaltenen sogenannten „Vorlauf" (die flüchtigeren Bestandtheile des Rohrspiritus) enthalten. Er entsteht zunächst durch vorsichtige Oxydation des Aethylalkohols, bei der Verbrennung desselben oder des Aethers bei ungenügendem Luftzutritt, bei der Destillation eines Gemenges von essigsaurem und ameisensaurem Kalk; ausserdem aber bei der Behandlung zahlreicher anderer organischer Verbin-

dungen mit Oxydationsmitteln, oder einfach beim Erhitzen derselben für sich.

Aus dem jetzt in den Handel kommenden rohen Aldehyd erhält man denselben leicht rein, indem man ihn bei sehr guter Abkühlung rectificirt, das Destillat durch Chlorcalcium entwässert, dann abermals destillirt, das Destillat mit dem gleichen Volum wasserfreien Aethers mischt, und mit trockenem Ammoniakgas sättigt. Die bald in Krystallen sich ausscheidende Ammoniakverbindung (Aldehyd-Ammoniak) liefert mit verdünnter Schwefelsäure aus dem Wasserbade destillirt, reinen Aldehyd, der durch abermalige Rectification über Chlorcalcium völlig entwässert wird. — Oder man übergiesst 3 Gewthle. Kaliumdichromat, welche sich in einem stark erkalteten Destillationsgefässe befinden, ein ebenfalls erkaltetes Gemisch von 2 Gewthln. Alkohol, 4 Gewthln. Schwefelsäure und 12 Gewthln. Wasser, und entfernt das Destillationsgefäss aus der Kältemischung; alsbald beginnt die Einwirkung, man destillirt am aufsteigenden Kühler, der auf etwa 50° erwärmt wird, und fängt die im Kühler nicht verdichteten Dämpfe in Aether auf. Die so erhaltene ätherische Lösung wird wie oben mit Ammoniak behandelt, und aus der Ammoniakverbindung durch verdünnte Schwefelsäure der reine Aldehyd abgeschieden.

Darstellung des reinen aus dem käuflichen; aus Alkohol.

Verbindungen des Aethylaldehyds.

Aldehyd-Ammoniak: C_2H_4O, NH_3. Glänzende, farblose, rhomboëdrische, eigenthümlich riechende Krystalle, welche zwischen 70 und 80° schmelzen und in höherer Temperatur sich verflüchtigen. Löslich in Wasser und Alkohol, wenig in Aether. Bei längerem Aufbewahren zersetzen sie sich unter Bräunung; dabei entstehen amorphe basische Verbindungen; ebenso beim Erwärmen des Aldehyd-Ammoniaks mit Weingeist. Beim Erwärmen mit Säuren geht das Aldehyd-Ammoniak wieder in Aldehyd über.

Aldehyd-Ammoniak.

Wird durch Behandlung einer ätherischen Lösung von Aldehyd mit trockenem Ammoniakgas erhalten (s. oben).

Leitet man in die weingeistige Lösung des Aldehyd-Ammoniaks schwefligsaures Gas bis zur Sättigung ein, so bildet sich

Schwefligsaures Aldehyd-Ammoniak, C_2H_4O, NH_3, SO_2, kleine in Wasser leicht lösliche Nadeln. Eine analoge Verbindung: schwefligsaures Aldehyd-Natrium, entsteht beim Schütteln von Aethylaldehyd mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium.

Schwefligsaures Aldehyd-Ammoniak.

Diacetylaldehyd (Essigsäurealdehyd), $C_2H_4O, (C_4H_6O_3)_2$, bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Aldehyd durch directe Vereinigung sich bildend, ist eine farblose, mit Wasser nicht mischbare bei 169° siedende Flüssigkeit.

Diacetylaldehyd.

Cyanwasserstoffaldehyd, C_2H_4O, CNH, bildet sich ebenfalls durch directe Vereinigung von Blausäure (Cyanwasserstoff) mit Aldehyd. Farblose, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, bei 183° siedende Flüssigkeit, welche aber bei dieser Temperatur partiell in ihre Componenten zerfällt.

Cyanwasserstoffaldehyd.

Dimethyl-aldehyd. Dimethylaldehyd (Dimethylacetal), C_2H_4O, $(C_2H_3)_2O$, in rohem Holzgeist enthalten, bildet sich bei der Einwirkung eines Oxydationsgemisches von Braunstein und Schwefelsäure auf ein Gemenge von Methyl- und Aethylalkohol, sowie beim Erhitzen von Aldehyd und Methylalkohol auf 100°. Bei 64° siedende Flüssigkeit.

Diäthyl-aldehyd. Diäthylaldehyd (Acetal), C_2H_4O, $(C_2H_5)_2O$, ist im Rohspiritus enthalten, bildet sich bei der Oxydation des Weingeistes durch verschiedene oxydirende Agentien, und wird direct durch Erhitzen eines Gemenges von Aldehyd und Aethylalkohol in zugeschmolzenen Röhren auf 100° erhalten. Bei 105° siedendes alkoholisch-riechendes Liquidum, in Wasser wenig löslich. Geht in Berührung mit Platinmohr und Luft in Aldehyd über: $C_6H_{14}O_2 - 2H + O = 3(C_2H_4O)$.

Die wahrscheinliche Structur dieser Verbindungen lässt sich durch nachstehende Formeln ausdrücken:

$$\begin{array}{c} NH_2 \\ | \\ H - C - CH_3 \\ | \\ OH \end{array} \qquad \begin{array}{c} OC_2H_3O \\ | \\ H - C - CH_3 \\ | \\ OC_2H_3O \end{array} \qquad \begin{array}{c} CN \\ | \\ H - C - CH_3 \\ | \\ OH \end{array} \qquad \begin{array}{c} OC_2H_5 \\ | \\ H - C - CH_3 \\ | \\ OC_2H_5 \end{array}$$

Aldehyd-Ammoniak — Diacetylaldehyd — Cyanwasserstoff-aldehyd — Diäthylaldehyd (Acetal)

$$\begin{array}{c} OCH_3 \\ | \\ H - C - CH_3 \\ | \\ OCH_3 \end{array}$$

Dimethylaldehyd

Substitutionsderivate des Aethylaldehyds.

Durch Einwirkung von Chlor, Brom und von Schwefelwasserstoff auf Aethylaldehyd, oder auch wohl auf Aethylalkohol entstehen zahlreiche Derivate, von welchen einige von besonderem Interesse sind.

Trichloraldehyd; Chloral: $C_2HCl_3O = \left\{\begin{array}{l} CCl_3 \\ | \\ COH \end{array}\right.$

Chloral. Farblose Flüssigkeit von penetrantem, die Nerven angreifendem Geruch, 1·052 specif. Gew., bei 94·4° siedend. Verwandelt sich beim Aufbewahren in verschlossenen Gefässen in eine feste polymere Modification, welche durch Erhitzen auf 180° wieder in gewöhnliches Chloral übergeht. Verbindet sich mit wenig Wasser in Berührung sofort zu

Chloral-hydrat. Chloralhydrat: C_2HCl_3O, H_2O, weisse, dem Chloral selbst ähnlich, aber weniger penetrant riechende Krystalle, bei 46° schmelzend und bei 98 bis 99° siedend. Doch weichen die Angaben über seinen Siedepunkt nicht unbeträchtlich ab. Das Chloralhydrat ist in Wasser sehr leicht löslich, und zerfällt durch concentrirte Schwefelsäure wieder in Chloral und Wasser.

Chloral-alkoholat. Auch mit Alkohol vereinigt es sich zu einer krystallisirenden Verbindung: dem Chloralalkoholat, C_2HCl_3O, C_2H_6O, welches bei 56° bis

57° schmilzt und bei 115° bis 117° siedet. Das Chloral vereinigt sich endlich, so wie der Aldehyd selbst, mit Ammoniak, sauren schwefligsauren Alkalien und mit Amiden (s. unten). Mit Oxydationsmitteln behandelt, liefert es Trichloressigsäure, als deren Aldehyd es betrachtet werden kann, und spaltet sich beim Erwärmen mit wässerigen Alkalien in Chloroform und Ameisensäure:

Chloral spaltet sich beim Erwärmen mit Alkalien in Chloroform und Ameisensäure.

$$\left\{\begin{matrix} C\,Cl_3 \\ | \\ C\,O\,H \end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O = C\,H\,Cl_3 + \left\{\begin{matrix} H \\ | \\ C\,O\,O\,K \end{matrix}\right.$$

Chloral — Chloroform — Ameisensaures Kalium

In saurer Lösung mit Wasserstoff *in statu nascendi* behandelt, geht Chloral mit Leichtigkeit wieder in Aldehyd über.

Darstellung und Anwendung.

Das Chloral lässt sich direct durch Einwirkung von Chlor auf Aethylaldehyd erhalten; wird aber zweckmässiger durch Einwirkung von trockenem Chlorgas auf Aethylalkohol, so lange es noch absorbirt wird und Salzsäure entweicht, dargestellt. Der Inhalt des Gefässes erstarrt nach vollendeter Einwirkung meist zu einer Krystallmasse von Chloralhydrat, welche bei 0° rasch abgepresst, und mit etwas Kreide der Destillation unterworfen wird. Der Vorschriften zur Darstellung des Chlorals und Chloralhydrats sind übrigens sehr viele. Bei der Einwirkung von Chlor auf absoluten Alkohol entstehen häufig direct Chloralalkoholat, und als Nebenproducte Aethylchlorid und andere gechlorte Körper. Das Chloralhydrat ist ein gegenwärtig sehr häufig angewandtes wirksames Heilmittel, welches mehrstündigen ruhigen Schlaf ohne üble Nachwirkungen hervorruft. Diese seine Wirkung wird kaum mit Unrecht darauf zurückgeführt, dass es in dem alkalisch reagirenden Blute eine ähnliche Zersetzung erleidet, wie durch wässerige Alkalien, mithin in Chloroform und Ameisensäure zerfällt. Diese Umsetzung durch wässerige Alkalien hat den Vorschlag, es als Heilmittel anzuwenden, in der That veranlasst. Hier ist noch hervorzuheben, dass für Chloralhydrat Chloralalkoholat zuweilen in den Handel gebracht wird, dessen physiologische Wirkungen von denen des Chloralhydrats verschieden zu sein scheinen.

Wirkt schlafbringend.

Von weiteren Haloidsubstitutionsderivaten des Aldehyds sind dargestellt: Dichloraldehyd, $C_2H_2Cl_2O$, Dibromaldehyd, $C_2H_2Br_2O$, Tribromaldehyd (Bromal), C_2HBr_3O, dem Chloral in jeder Hinsicht gleichend, Dichloracetal, CH_2Cl_2O, $(C_2H_5)_2O$, und Trichloracetal, $CHCl_3O$, $(C_2H_5)_2O$. Die beiden letztgenannten Derivate entstehen ebenfalls bei der Einwirkung von Chlor auf Aethylalkohol.

Sulfaldehyd.

Sulfaldehyd, $C_6H_{12}S_3$, eine trimolekulare Verbindung, entstanden durch Verdichtung dreier Moleküle Aldehyd, dessen Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist, $(CH_3.CSH)_3$, bildet sich bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas auf stark erwärmten Aldehyd. Es scheidet sich dabei ein schweres, lauchartig riechendes Oel, eine Verbindung von Aldehyd mit dem eigentlichen monomolekularen Sulfaldehyd: C_2H_4O, C_2H_4S, ab, welches bei der Zersetzung mit Säuren sich polymerisirt, und den trimoleku-

laren Sulfaldehyd liefert. Weisse, lauchartig riechende, in Alkohol und Aether lösliche Nadeln, bereits bei 45° sublimirend.

Thialdin. Thialdin, $C_6H_{13}NS_2$, entsteht, wenn eine wässerige Lösung von Aldehyd-Ammoniak mit Schwefelwasserstoff gesättigt wird: $3(C_2H_4O, NH_3) + 3H_2S = C_6H_{13}NS_2 + (NH_4)_2S + 3H_2O$. Farblose, glänzende, bei + 42° schmelzende Krystalle, wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich mit Säuren zu krystallisirenden Salzen und zerfällt, mit salpetersaurem Silber erwärmt, in Aldehyd, Ammoniak und Schwefelsilber. Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren. Durch Einwirkung von Selenwasserstoff auf Aldehyd-Ammoniak entsteht das dem Thialdin in allen Stücken ähnliche Selenaldin, $C_6H_{13}NSe_2$; durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff eine krystallisirende Verbindung: Carbothialdin, $C_5H_{10}N_2S_2$, welche schwach basische Eigenschaften zeigt. Ueber die Constitution dieser Verbindungen lässt sich vorläufig nichts Bestimmtes aussagen.

Propylaldehyd; Propionaldehyd: $C_3H_6O = \begin{cases} C_2H_5 \\ | \\ COH \end{cases}$

Propylaldehyd. Dem Aethylaldehyd sehr ähnliche, erstickend riechende Flüssigkeit von 0·8327 specif. Gew. bei 0° und bei 46° siedend. Geht in Berührung mit Luft sehr leicht in Propionsäure über. Reducirt ammoniakalische Silberlösung unter Bildung eines Silberspiegels, liefert aber, wie es scheint, mit doppelt-schwefligsaurem Natrium keine krystallisirende Verbindung.

Wird durch Behandlung von Gährungspropylalkohol mit einem Oxydationsgemisch von Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure, oder durch Destillation eines Gemenges von propionsaurem und ameisensaurem Kalk erhalten.

Butylaldehyd; Butyraldehyd: $C_4H_8O = \begin{cases} C_3H_7 \\ | \\ COH \end{cases}$

Butylaldehyd. Farblose, erstickend riechende Flüssigkeit, leichter als Wasser, bei etwa 75° siedend. Löst sich in 27 Theilen Wasser und reducirt Silberoxydlösungen. Liefert mit doppelt-schwefligsauren Salzen, wie es scheint, keine krystallisirende Verbindung, und geht durch Wasserstoff *in statu nascendi* in normalen Butylalkohol über. Wurde durch Destillation eines Gemenges von normalem buttersaurem und ameisensaurem Calcium erhalten.

Isobutylaldehyd:

$$\begin{array}{c} CH_3 \quad CH_3 \\ \diagdown \; \diagup \\ CH \\ | \\ COH \end{array}$$

Isobutylaldehyd. durch vorsichtig geleitete Oxydation von Gährungsbutylalkohol erhalten, ist eine bei 62° siedende Flüssigkeit von stechendem Geruch und 0·8226 specif. Gew. bei 0°. Geht durch Oxydation sehr leicht in Isobuttersäure über.

Amylaldehyd; Valeraldehyd: $C_5H_{10}O = \begin{cases} C_4H_9 \\ | \\ COH \end{cases}$
(Normaler)

Dieser dem normalen Amylalkohol (vergl. S. 133) und der normalen Valeriansäure entsprechende Aldehyd, stellt durch Destillation eines Gemenges von normalem valeriansaurem und ameisensaurem Kalk erhalten, ein unangenehm riechendes, bei etwa 102° siedendes Liquidum dar, ist wenig löslich in Wasser, verwandelt sich durch Oxydation in normale Valeriansäure, durch Wasserstoff *in statu nascendi* in normalen Amylalkohol, und vereinigt sich mit saurem schwefligsaurem Natrium zu einer krystallisirenden Verbindung. Amylaldehyd (normaler).

Gewöhnlicher Amylaldehyd: $C_5H_{10}O = (CH_3)_2CH-CH_2-COH$
(Isopropylessigsäurealdehyd)

$$\begin{array}{c} CH_3 \quad CH_3 \\ \diagdown \diagup \\ CH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COH \end{array}$$

Fruchtartig, gleichzeitig aber erstickend riechende Flüssigkeit von 0·768 specif. Gew. bei 12·5°, constant bei 92·5° siedend. Wenig löslich in Wasser; verbindet sich mit Natriumbisulfit zu einer krystallisirenden Verbindung, geht durch Oxydation in gewöhnliche Valeriansäure (Isopropylessigsäure), durch Wasserstoff *in statu nascendi* in Gährungsamylalkohol über. Amylaldehyd (gewöhnlicher).

Wird durch Oxydation des Gährungsamylalkohols mittelst Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure neben etwas Valeriansäure und valeriansaurem Amyl erhalten.

Von Verbindungen dieses Aldehyds sind dargestellt:

Valeraldehyd-Ammoniak, $C_5H_{10}O, NH_3 + 7H_2O$.

Sulfovaleraldehyd, $C_5H_{10}S$, demnach eine monomolekulare Verbindung: schneeweisse astbestähnliche Krystalle, bei 69° schmelzend, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, von unerträglichem, lange haftendem Geruch. Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas auf eine wässerige Lösung von Valeraldehyd erhalten. In analoger Weise ist ein Selenovaleraldehyd dargestellt.

Valeraldin: $C_{15}H_{31}NS_2$ und Carbovaleraldin: $C_{11}H_{22}N_2S_2$, sind dem Thialdin und Carbothialdin homologe, und in analoger Weise gewonnene Körper.

Hexylaldehyd; Capronaldehyd: $C_6H_{12}O =$
(Isobutylessigsäurealdehyd)

$$\begin{array}{c} CH_3 \quad CH_3 \\ \diagdown \diagup \\ CH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COH \end{array}$$

Durch Destillation eines Gemenges von gewöhnlichem capronsaurem und ameisensaurem Kalk gewonnen, unangenehm aromatisch riechende, Hexylaldehyd.

bei 121° siedende Flüssigkeit. Wenig löslich in Wasser, reducirt Silbersalze, geht durch Oxydation in gewöhnliche Capronsäure, durch Wasserstoff *in statu nascendi* in einen primären Hexylalkohol gleicher Structur über. Liefert mit saurem schwefligsaurem Natrium eine krystallisirende Verbindung.

Heptylaldehyd; Oenanthylaldehyd: $C_7 H_{14} O = \begin{cases} C_6 H_{13} \\ COH \end{cases}$
(Oenanthol)

Heptylaldehyd.

Wird neben anderen Producten bei der trockenen Destillation des Ricinusöles erhalten. Stark lichtbrechende Flüssigkeit von 0·827 specif. Gew., bei 152° siedend, in der Kälte krystallinisch erstarrend. Wird an der Luft sauer, und geht durch oxydirende Agentien in Oenanthylsäure über. Liefert mit sauren schwefligsauren Alkalien krystallisirende Verbindungen. In Wasser wenig löslich. Seine Aldehydnatur ist übrigens noch zweifelhaft.

Cetylaldehyd; Palmitylaldehyd: $C_{16} H_{32} O = \begin{cases} C_{15} H_{31} \\ COH \end{cases}$

Cetylaldehyd.

Durch Einwirkung eines Oxydationsgemisches von Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure auf Cetylalkohol dargestellt. Farblose Krystalle, bei 52° schmelzend, bei 50° wieder erstarrend. Scheint sich nicht mit Ammoniak und mit Bisulfiten verbinden zu können.

d. Ketone.

Allgemeiner Begriff.

Bei der trockenen Destillation der Kalksalze der fetten Säuren bilden sich durch Zersetzung derselben Derivate, welche als **Ketone** oder **Acetone** bezeichnet werden. Sie entstehen, indem von zwei Molekülen der Säuren zwei Alkoholradicale (Alkoholcomponenten) und ein Carbonyl: CO zu dem Keton vereinigt überdestilliren, während das zweite Carbonyl mit Hydroxylsauerstoff und dem Metall als kohlensaures Salz im Rückstande bleibt. Z. B.

$$\frac{\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ COOM \end{matrix}}{\begin{matrix} COOM \\ | \\ CH_3 \end{matrix}} = \begin{cases} CH_3 \\ CO \\ CH_3 \end{cases} + M_2 CO_3$$

2 Mol. essigsaures Salz — Aceton — Kohlensaures Salz

Es sind demnach die Ketone Atomcomplexe, in welchen das zweiwerthige Carbonyl CO″ zwei einwerthige Kohlenwasserstoffe (Alkoholradicale) zu einem gesättigten Molekül verankert; z. B.:

$$\begin{cases} CH_3 \\ CO \\ CH_3 \end{cases} \qquad \begin{cases} C_2 H_5 \\ CO \\ C_2 H_5 \end{cases} \qquad \begin{cases} C_3 H_7 \\ CO \\ C_3 H_7 \end{cases}$$

Dimethylketon — Diäthylketon — Dipropylketon

Ketone können auch als Aldehyde betrachtet werden, in welchen der Wasserstoff der die Aldehyde charakterisirenden Gruppe COH durch ein einwerthiges Alkoholradical ersetzt ist.

Gemischte Ketone.

Sind mit dem Carbonyl zwei gleiche Alkoholradicale vereinigt, so heissen die Ketone normale; aber es sind auch Ketone darstellbar, welche zwei verschiedene Alkoholradicale enthalten, gemischte Ketone; z. B.:

$$\left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ C_2H_5 \end{array}\right. \qquad \left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ C_3H_7 \end{array}\right.$$

Methyläthylketon Methylpropylketon

Allgemeine Eigenschaften der Ketone.

Die Ketone sind meist flüchtige, brennbare, aromatisch riechende neutrale Flüssigkeiten, welche in ihrem Verhalten viele Aehnlichkeit mit den Aldehyden zeigen. So verbinden sich viele davon mit doppelt-schwefligsauren Alkalien zu krystallisirenden Doppelverbindungen; sie reduciren aber ammoniakalische Silberlösung nicht, und verhalten sich bei der Oxydation wesentlich verschieden.

Oxydationsgesetz der Ketone.

Während nämlich die Aldehyde unter der Einwirkung oxydirender Agentien ein Atom Sauerstoff aufnehmen, und dadurch in Säuren von gleichem Kohlenstoffgehalte übergehen, liefern die Ketone bei der Oxydation meist zwei Säuren und zwar in der Weise, dass ein Alkoholradical, und zwar bei gemischten Ketonen das mit höherem Kohlenstoffgehalte für sich zu der entsprechenden fetten Säure oxydirt wird, während das andere Alkoholradical mit dem Carbonyl vereinigt bleibt und die entsprechende Säure liefert. Z. B.

$$\left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{array}\right. + 3O = \left.\begin{array}{r} CH_3CO \\ H \end{array}\right\} O + \left.\begin{array}{r} HCO \\ H \end{array}\right\} O$$

Dimethylketon Essigsäure Ameisensäure

$$\left\{\begin{array}{l} C_3H_7 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{array}\right. + 3O = \left.\begin{array}{r} C_2H_5CO \\ H \end{array}\right\} O + \left.\begin{array}{r} CH_3CO \\ H \end{array}\right\} O$$

Methylpropylketon Propionsäure Essigsäure

Es ist aber auch möglich, dass nach dieser Regel bei dieser Oxydation der Ketone nur eine einzige Säure auftritt; z. B.:

$$\left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ C_2H_5 \end{array}\right. + 3O = \left.\begin{array}{r} CH_3CO \\ H \end{array}\right\} O + \left.\begin{array}{r} CH_3CO \\ H \end{array}\right\} O$$

Methyläthylketon Essigsäure Essigsäure

Sie verwandeln sich durch H *in statu nascendi* in secundäre Alkohole.

Durch Wasserstoff *in statu nascendi* gehen die Ketone, indem sich das Carbonyl CO durch Aufnahme von 2 At. Wasserstoff in die Atomgruppe CHOH verwandelt, in secundäre Alkohole über; z. B.:

$$\begin{cases} CH_3 \\ CO \\ CH_3 \end{cases} + 2H = \begin{cases} CH_3 \\ CHOH \\ CH_3 \end{cases}, \quad \begin{cases} CH_3 \\ CO \\ C_3H_7 \end{cases} + 2H = \begin{cases} CH_3 \\ CHOH \\ C_3H_7 \end{cases}$$

Dimethylketon — Isopropylalkohol — Methylpropylketon — Secundärer Amylalkohol.

Neben den secundären Alkoholen aber entstehen bei der Einwirkung des Wasserstoffs, durch Addition von 2 Atomen Wasserstoff zu 2 Mol. Keton meist auch sogenannte Pinakone:

$$2\,(C_3H_6O) + 2H = C_6H_{14}O_2$$

2 Mol. Dimethylketon — Pinakon

Pinakone.

Die Pinakone, meist feste krystallisirbare Körper, gehen wie die entsprechenden secundären Alkohole durch oxydirende Agentien in die Ketone, aus welchen sie entstanden, über.

Bildungsweisen der Ketone.

Die wichtigeren Bildungsweisen der Ketone sind nachstehende:

1. Destillation der Kalk- oder Alkalisalze der fetten Säuren, wie oben bereits erläutert wurde. Destillirt man die Salze zweier verschiedener Säuren, so erhält man gemischte Ketone; z. B.:

$$\left.\begin{matrix} C_4H_9\,CO \\ Ca'' \\ C_4H_9\,CO \end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix} CH_3\,CO \\ Ca'' \\ CH_3\,CO \end{matrix}\right\} O_2 = \underbrace{\begin{cases} C_4H_9 \\ CO \\ CH_3 \end{cases} + \begin{cases} C_4H_9 \\ CO \\ CH_3 \end{cases}} + 2\,(Ca''CO_3)$$

Valeriansaurer Kalk — Essigsaurer Kalk — 2 Mol. Butylmethylketon

Doch bilden sich auch bei der trockenen Destillation eines und desselben fettsauren Salzes in Folge einer tiefer gehenden Zersetzung gemischte Ketone als Nebenproducte.

2. Oxydation der secundären Alkohole durch Oxydationsgemische von Kaliumdichromat und Schwefelsäure; z. B.:

$$\begin{cases} CH_3 \\ CHOH \\ CH_3 \end{cases} + O = \begin{cases} CH_3 \\ CO \\ CH_3 \end{cases} + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O; \quad \begin{cases} C_3H_7 \\ CHOH \\ CH_3 \end{cases} + O = \begin{cases} C_3H_7 \\ CO \\ CH_3 \end{cases} + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O.$$

Isopropylalkohol — Dimethylketon — Secundärer Amylalkohol — Propylmethylketon

3. Einwirkung der Chlorverbindungen der Säureradicale (Säurechloride) auf die Zinkverbindungen der Alkoholradicale; z. B.:

$$\frac{\begin{cases} CH_3 \\ CO \\ Cl \end{cases}}{\begin{cases} Cl \\ CO \\ CH_3 \end{cases}} + \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} Zn = \underbrace{\begin{cases} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ C_2H_5 \end{cases} + \begin{cases} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ C_2H_5 \end{cases}} + ZnCl_2$$

2 Mol. Acetyl-chlorid 1 Mol. Methyl-zink 2 Mol. Methyläthylketon

4. Einwirkung der Natriumverbindungen der Alkoholradicale auf Kohlenoxyd; z. B.:

$$2 \begin{cases} C_2H_5 \\ Na \end{cases} + CO = \begin{cases} C_2H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ C_2H_5 \end{cases} + 2\,Na$$

2 Mol. Methylnatrium Diäthylketon

Noch ist zu erwähnen, dass neben zahlreichen anderen Producten Ketone bei der trockenen Destillation des Holzes, des Zuckers und vieler anderer organischer Stoffe auftreten.

Die besser gekannten Ketone sind nachstehende:

Dimethylketon; Aceton: $C_3H_6O = \begin{cases} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{cases}$

Dünnflüssiges Liquidum von aromatischem, erfrischendem Geruch, 0·814 specif. Gew., bei 58° siedend. Mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar. Vereinigt sich mit schwefligsauren Alkalien zu krystallisirenden Doppelverbindungen. Liefert bei der Oxydation Essigsäure und Ameisensäure, und geht durch Wasserstoff *in statu nascendi* in Isopropylalkohol über. Dabei wird ausserdem Pinakon: $C_6H_{14}O_2$, gebildet. Das letztere ist eine krystallinische bei 35 bis 38° schmelzende Masse, welche bei 172° siedet. Bei Einwirkung concentrirter Säuren auf Aceton, ebenso aber auch bei der Behandlung mit Alkalien entstehen unter Wasseraustritt condensirtere Verbindungen, so Mesityloxyd, $C_6H_{10}O$, Phoron, $C_9H_{14}O$, und der Kohlenwasserstoff Mesitylen, C_9H_{12}. Aceton.

Dimethylketon wird am zweckmässigsten durch trockene Destillation des essigsauren Kalkes dargestellt. Im Grossen erhält man es fabrikmässig bei der Anilinfabrikation mittelst Essigsäure und Eisen.

Es sind verschiedene Chlor-, Brom- und Jodsubstitutionsderivate des Acetons dargestellt.

Methyläthylketon: $C_4H_8O = \begin{cases} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ C_2H_5 \end{cases}$

Farblose, bei 81° siedende, aromatisch riechende Flüssigkeit von 0·8125 specif. Gew. Verbindet sich mit sauren schwefligsauren Alkalien Methyläthylketon.

zu krystallisirenden Doppelverbindungen. Liefert bei der Oxydation nur Essigsäure. Wird durch Oxydation des secundären Butylalkohols (S. 129), bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Zinkäthyl, und bei der Behandlung von Methylacetonkohlensäureäther mit Kali erhalten.

Diäthylketon; Propion: $C_5H_{10}O = \begin{cases} C_2H_5 \\ CO \\ C_2H_5 \end{cases}$

Propion.

Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit von 0·81 specif. Gew., bei 100° siedend, unlöslich in Wasser. Verbindet sich nicht mit Bisulfiten. Geht durch oxydirende Agentien in Propionsäure und Essigsäure über. Wird bei der trockenen Destillation von propionsaurem Kalk, und bei der Einwirkung von Propionylchlorid auf Zinkäthyl erhalten.

Methylpropylketon: $C_5H_{10}O = \begin{cases} CH_3 \\ CO \\ C_3H_7 \end{cases}$

Methylpropylketon.

Farbloses, stark lichtbrechendes Liquidum von acetonähnlichem Geruch. Siedet zwischen 99° und 101°. Specif. Gew. 0·8087 bei 18·5°. Vereinigt sich mit Bisulfiten zu schön krystallisirenden Doppelverbindungen. Wird durch oxydirende Agentien in Propionsäure und Essigsäure verwandelt, und geht durch Wasserstoff *in statu nascendi* in secundären Amylalkohol über (vergl. S. 134). Bildet sich bei der trockenen Destillation eines Gemenges von gleichen Molekülen essigsauren und buttersauren Kalks, und bei der vorsichtigen Oxydation des secundären Amylalkohols. Auch als Nebenproduct bei der trockenen Destillation des buttersauren Kalkes allein.

Methylpseudopropylketon: $C_5H_{10}O = \begin{matrix} CH_3 \quad CH_3 \\ \diagdown \diagup \\ CH \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$

Methylpseudopropylketon.

Leichtbewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch und 0·8099 specif. Gew. bei 13°. Siedet bei 93·5° und verbindet sich nur schwierig mit sauren schwefligsauren Alkalien. Bildet sich bei der Behandlung von dimethylacetonkohlensaurem Aethyl mit Alkalien.

Methylbutylketon: $C_6H_{12}O = \begin{cases} CH_3 \\ CO \\ C_4H_9 \end{cases}$

Methylbutylketon.

durch Oxydation des secundären Hexylalkohols (vergl. S. 135) erhaltenes, bei 127° siedendes Liquidum von 0·8298 specif. Gew.

Dipropylketon; Butyron: $C_7H_{14}O = \begin{cases} C_3H_7 \\ | \\ CO \\ | \\ C_3H_7 \end{cases}$

stark lichtbrechende aromatisch riechende Flüssigkeit von 0·82 specif. Gew. bei 20°, bei 144° siedend, unlöslich in Wasser. Liefert bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure Buttersäure und Propionsäure. Durch Wasserstoff *in statu nascendi* geht es in secundären Heptylalkohol über, und liefert bei der Behandlung mit starker Salpetersäure Nitropropionsäure. Verbindet sich nicht mit sauren schwefligsauren Alkalien. Wird als Hauptproduct bei der trockenen Destillation des buttersauren Kalks erhalten. Butyron.

Methylhexylketon: $C_8H_{16}O = \begin{cases} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ C_6H_{13} \end{cases}$
(Methylönanthon)

stark lichtbrechendes, aromatisch riechendes Liquidum von 0·818 specif. Gew. bei 171° siedend. Verbindet sich mit sauren schwefligsauren Alkalien, und wird bei der trockenen Destillation eines Gemenges von önanthylsaurem und essigsaurem Kalk, bei der Oxydation des secundären Octylalkohols, und als Nebenproduct bei der Destillation des Ricinusöls mit kaustischen Alkalien erhalten. Methylhexylketon.

Dibutylketon (Valeron): $C_9H_{18}O = \begin{cases} C_4H_9 \\ | \\ CO \\ | \\ C_4H_9 \end{cases}$

Farblose, aromatisch riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit von 181° Siedepunkt. Mit doppelt-schwefligsauren Alkalien geht es keine Verbindungen ein. Wird bei der trockenen Destillation von valeriansaurem Kalk erhalten. Valeron.

Dihexylketon (Oenanthon): $C_{13}H_{26}O = \begin{cases} C_6H_{13} \\ | \\ CO \\ | \\ C_6H_{13} \end{cases}$

Farblose, bei 30° schmelzende Krystallblätter, bei 254 bis 255° siedend. Specif. Gew. des krystallisirten 0·825. Löslich in Alkohol und Aether. Bildet sich bei der trockenen Destillation des önanthylsauren Kalks, und bei der Destillation von Oenanthol mit Aetzkalk als Nebenproduct. Oenanthon.

Nonylmethylketon: $C_{11}H_{22}O = \begin{cases} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ C_9H_{19} \end{cases}$
(Methylcaprinol)

Dieses Keton ist deshalb von besonderem Interesse, weil es den Hauptbestandtheil des ätherischen Oeles der Gartenraute (*Ruta graveolens*) ausmacht. Farblose, eigenthümlich nach Gartenraute rie- Nonylmethylketon. Rautenöl.

chende, ölige, stark blau fluorescirende Flüssigkeit von 0·8268 specif. Gew. und 225 bis 226° Siedepunkt. Erstarrt bei + 6° zu einer blättrig krystallinischen Masse, welche erst bei + 15° wieder schmilzt. Liefert bei der Oxydation Pelargonsäure und Essigsäure. Verbindet sich mit Bisulfiten zu krystallinischen Doppelverbindungen. Wird künstlich durch trockene Destillation eines Gemenges von caprinsaurem und essigsaurem Kalk dargestellt. Auch durch Rectification des in den Handel kommenden Rautenöls kann es leicht rein erhalten werden.

e. Säurechloride, Bromide und Jodide.

Allgemeiner Begriff.

Durch Behandlung der fetten Säuren und ihrer Salze mit Phosphorchlorid, Phosphoroxychlorid, oder mit Phosphorchlorür tritt aus den Säuren die Hydroxylgruppe OH (oder in den Salzen OM) aus, und wird durch Chlor ersetzt. Die so entstandenen Verbindungen erscheinen demgemäss als die Chloride der Säurereste oder Säureradicale, und in diesem Sinne analog den Chloriden der Alkoholradicale, den sogenannten Haloidäthern, mit welchen sie, im Gegensatze zu den Chlorsubstitutionsderivaten, in welchen intraradicaler Wasserstoff durch Chlor ersetzt ist, auch darin vollkommen übereinstimmen, dass in ihnen das Chlor ebenso leicht wie in den Chlormetallen durch die gewöhnlichen Reagentien nachweisbar ist, und sich überhaupt leicht wieder gegen andere Atomgruppen austauschen lässt.

Diesen Chloriden entsprechen in analoger Weise darstellbare aber weniger genau studirte Bromide und Jodide.

Eigenschaften.

Die Säurechloride sind schwach rauchende, stechend und erstickend riechende, destillirbare Flüssigkeiten, welche meist schon in Berührung mit Wasser sofort unter starker Erhitzung derart zersetzt werden, dass sich Salzsäure entwickelt, und die ursprüngliche Säure regenerirt wird; z. B.:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O'\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_3O'\\H\end{matrix}\right\}O + HCl$$

Acetylchlorid — Essigsäure

weiter aufgelöst:

$$\left\{\begin{matrix}CH_3\\|\\COCl\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left\{\begin{matrix}CH_3\\|\\COOH\end{matrix}\right. + HCl$$

Acetylchlorid — Essigsäure

Noch rascher werden sie durch Alkalien zersetzt, in welchem Falle natürlich ein Salz der Säure entsteht.

Sie liefern bei der Einwirkung von Alkoholen zusammengesetzte Aether.

Wegen der Leichtigkeit, mit welcher in ihnen das Chlor gegen andere Atomgruppen ausgetauscht werden kann, eignen sie sich zur synthetischen Darstellung mehrerer Verbindungen. So liefern sie bei der Einwirkung von Alkoholen zusammengesetzte Aether:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O'\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_2H_5'\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_3O'\\C_2H_5'\end{matrix}\right\}O + HCl$$

Acetylchlorid Aethylalkohol Essigäther

Bei der Einwirkung auf die Salze Anhydride, z. B.: Sie dienen zur Darstellung von Anhydriden,

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O'\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_2H_3O'\\K\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_3O'\\C_2H_3O'\end{matrix}\right\}O + KCl$$

Acetylchlorid Kaliumacetat Essigsäureanhydrid

Bei der Einwirkung auf die Zinkverbindungen der Alkoholradicale Ketone (vergl. S. 196), bei der Einwirkung endlich auf Ammoniak Amide (s. w. unten). von Ketonen und Amiden.

Die wichtigeren Bildungsweisen der Säurechloride wurden bereits weiter oben angedeutet. Man erhält sie: Bildungsweisen.

1. Bei der Behandlung der Säuren mit Phosphorchlorid; z. B.:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O'\\H\end{matrix}\right\}O + PCl_5 = \left.\begin{matrix}C_2H_3O'\\Cl\end{matrix}\right\} + PCl_3O + HCl$$

Essigsäure Acetylchlorid Phosphoroxychlorid

2. Bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf die Salze der betreffenden Säuren; z. B.:

$$3\left(\left.\begin{matrix}C_2H_3O'\\Na\end{matrix}\right\}O\right) + PCl_3O = \left.\begin{matrix}C_2H_3O'\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_2H_3O'\\C_2H_3O'\end{matrix}\right\}O + 2NaCl + NaPO_3$$

2 Mol. Natriumacetat Acetylchlorid Essigsäureanhydrid

bei dieser Reaction wird demnach gleichzeitig Säureanhydrid gebildet, während der Phosphor als metaphosphorsaures Salz im Rückstande bleibt.

3. Indem man das Kalium- oder Natriumsalz der Säure mit Phosphorchlorür behandelt; z. B.:

$$3\left(\left.\begin{matrix}C_2H_3O'\\K\end{matrix}\right\}O\right) + PCl_3 = 3\left(\left.\begin{matrix}C_2H_3O'\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + K_3PO_3$$

3 Mol. Kaliumacetat 3 Mol. Acetylchlorid Phosphorigsaures Kalium

Genauer studirt ist von derartigen Verbindungen:

Acetylchlorid; Chloracetyl: $C_2H_3O,Cl = \begin{cases}CH_3\\ | \\COCl\end{cases}$

Farblose, an der Luft schwach rauchende, die Schleimhäute stark afficirende, stechend riechende Flüssigkeit von 1·125 specif. Gew., bei 55° siedend. Setzt sich in Berührung mit Wasser unter Erwärmung sehr bald in Essigsäure und Salzsäure um. Giebt mit essigsaurem Kalium Essigsäureanhydrid, mit Ammoniak Acetamid. Vergl. weiter oben. Acetylchlorid.

Wird am zweckmässigsten durch vorsichtige Destillation eines Gemisches von 9 Thln. Essigsäure und 6 Thln. Phosphorchlorür und Rectification des Destillates aus dem Wasserbade dargestellt.

Weiterhin sind dargestellt:

Propionylchlorid . . .	C_3H_5O, Cl,	Siedep.	80°
Butyrylchlorid	C_4H_7O, Cl	„	95°
Valerylchlorid	C_5H_9O, Cl	„	115°
Pelargylchlorid	$C_9H_{17}O, Cl$	„	220°

Sie werden in analoger Weise wie das Acetylchlorid erhalten, sind aber wenig studirt. Dasselbe gilt von den Bromiden und Jodiden:

Acetylbromid . . .	C_2H_3O, Br,	Siedep.	81°,
Acetyljodid . . .	C_2H_3O, J	„	108°,
Butyryljodid . . .	C_4H_7O, J	„	146° bis 148°,
Valeryljodid . . .	C_5H_9O, J	„	168°,

die man durch Einwirkung der Phosphorbromide und Jodide auf die Säuren und ihre Salze erhält.

f. Amide.

Allgemeiner Begriff.

Sowie in dem Ammoniakmolekül der Wasserstoff durch jene einwerthigen Kohlenwasserstoffreste, welche wir Alkoholradicale nennen, substituirt werden kann (Aminbasen S. 79), so erscheint auch die Existenzfähigkeit von Verbindungen theoretisch möglich, in welchen der Wasserstoff des Ammoniaks durch Säurereste oder Säureradicale vertreten ist. Solche Verbindungen lassen sich in der That auf mehrfache Weise darstellen, und werden als **Amide** bezeichnet. Sie können demnach ganz analog den Aminbasen als substituirte Ammoniake aufgefasst, vom Standpunkte der Structurtheorie aber auch als Säuren betrachtet werden, deren Hydroxylgruppe OH durch den Ammoniakrest NH_2 ersetzt ist; z. B.:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_3H_5O' \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N = \left\{\begin{matrix} C_2H_5 \\ | \\ CONH_2 \end{matrix}\right.}_{\text{Propionamid}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix} C_2H_3O' \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N = \left\{\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CONH_2 \end{matrix}\right.}_{\text{Acetamid}}$$

Monamide, Di- und Triamide.

Amide, in welchen 1 Atom Wasserstoff von 1 Mol. Ammoniak durch ein **einwerthiges** Säureradical ersetzt ist, wie in obigen Beispielen, werden **Monamide** genannt. Es sind aber auch Amide darstellbar, in welchen **zwei** oder **drei** Ammoniakreste durch ein **zwei-** oder **dreiwerthiges** Säureradical verankert werden: **Diamide** und **Triamide**; z. B.:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_4H_4O_2'' \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2 = \left.\begin{matrix} H_2 \\ C_4H_4O_2'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2}_{\text{Succinamid (Diamid)}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_5O_4''' \\ H_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_3 \text{ oder } \left.\begin{matrix} H_3 \\ C_6H_5O_4''' \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_3}_{\text{Citramid (Triamid)}}$$

Durch weitere Substitution des noch unzersetzten Wasserstoffs der Ammoniakmoleküle durch dasselbe, oder durch andere Radicale entstehen die secundären und tertiären Amide; z. B.: Secundäre und tertiäre Amide.

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3O' \\ C_2H_3O' \\ H \end{matrix}\right\} N \qquad \left.\begin{matrix} C_2H_3O' \\ C_2H_3O' \\ C_2H_5' \end{matrix}\right\} N$$

Diacetamid Aethyldiacetamid

Sie sind den Imid- und Nitrilbasen vergleichbar.

Die Amide sind ihrem chemischen Charakter nach zwieschlächtige, zwischen den Basen und den Säuren stehende Formen. Sie enthalten noch einen Rest vom Ammoniak, und besitzen aus diesem Grunde die Fähigkeit, mit Säuren salzartige Verbindungen zu bilden. Anderseits enthalten sie aber noch das Säureradical, und gehen auch mit Metalloxyden salzähnliche moleculare Verbindungen ein, die allerdings sehr unbeständig sind. Wesentlich charakterisirt sind aber die Amide dadurch, dass sie beim Kochen mit Säuren und mit Alkalien, zuweilen schon beim Erhitzen mit Wasser allein, unter Wasseraufnahme in die entsprechenden Säuren und in Ammoniak übergehen; z. B.: Eigenschaften.

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3O' \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} C_2H_3O' \\ H \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$$

Acetamid Essigsäure Ammoniak

Findet die Zersetzung durch Alkalien statt, so bildet sich das Alkalisalz der Säure und Ammoniak entweicht. Findet sie durch Säuren statt, so bildet sich neben der regenerirten Säure das Ammoniaksalz der zur Zersetzung angewandten Säure, und dient endlich Wasser zur Zersetzung, so vereinigt sich die regenerirte Säure mit dem Ammoniak zu dem Ammoniumsalze derselben. Salpetrige Säure regenerirt ebenfalls die Säure, zerlegt aber das Ammoniak in Wasser und Stickstoff.

Durch Erhitzen mit wasserentziehenden Agentien wird den Amiden H_2O entzogen und gehen sie dadurch in Körper über, welche als Nitrile bezeichnet werden; z. B.:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3O' \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N - H_2O = C_2H_3'''\} N; \qquad \left.\begin{matrix} C_3H_5O' \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N - H_2O = C_3H_5'''\} N$$

Acetamid Acetonitril Propionamid Propionitril

Die Nitrile können als Ammoniak betrachtet werden, dessen sämmtlicher Wasserstoff durch dreiwerthig fungirende Kohlenwasserstoffe substituirt ist; von dem Gesichtspunkte einer anderen Bildungsweise dagegen erscheinen sie als die Cyanide der einwerthigen Alkoholradicale. So ist Acetonitril identisch mit Methylcyanid, Propionitril mit Aethylcyanid u. s. w. Nitrile.

$$C_2H_3N = \begin{cases} CH_3 \\ | \\ CN \end{cases} \qquad C_3H_5N = \begin{cases} C_2H_5 \\ | \\ CN \end{cases}$$

Acetonitril Methylcyanid Propionitril Aethylcyanid

In der That erhält man die Nitrile auch durch Einwirkung von Kaliumcyanid auf die Kaliumsalze der Aethersäuren des Methyls, Aethyls u. s. w.

Die Nitrile lassen sich durch Aufnahme von Wasser in die Amide und die Ammoniumsalze der Säuren wieder zurückverwandeln. Durch Wasserstoff *in statu nascendi* werden sie in Aminbasen von gleichem Kohlenstoffgehalt verwandelt; z. B.:

$$\underset{\text{Acetonitril}}{C_2H_3N} + 4H = \underset{\text{Aethylamin}}{C_2H_7N}$$

Bildungsweisen der Amide.

Die wichtigeren Bildungsweisen der Amide sind folgende:

1. Erhitzen der Ammoniumsalze der Säuren für sich, oder mit Phosphorsäureanhydrid, wobei ein Molekül Wasser austritt; z. B.:

$$\underset{\text{Essigsaures Ammonium}}{\left.\begin{matrix} C_2H_3O' \\ NH_4 \end{matrix}\right\} O} - H_2O = \underset{\text{Acetamid}}{\left.\begin{matrix} C_2H_3O' \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N}$$

2. Einwirkung der Säureanhydride auf Ammoniak. Neben Amid bildet sich dabei auch das Ammoniumsalz der Säure; z. B.:

$$\underset{\text{Essigsäureanhydrid}}{\left.\begin{matrix} C_2H_3O' \\ C_2H_3O' \end{matrix}\right\} O} + 2(NH_3) = \underset{\text{Acetamid}}{\left.\begin{matrix} C_2H_3O' \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N} + \underset{\text{Essigsaures Ammonium}}{\left.\begin{matrix} C_2H_3O' \\ NH_4 \end{matrix}\right\} O}$$

3. Behandlung der Säurechloride, Bromide oder Jodide mit Ammoniak bei höherer Temperatur und im zugeschmolzenen Rohre, eine Bildungsweise, welche jener der Aminbasen völlig analog ist; z. B.:

$$\underset{\text{Acetylchlorid}}{\left.\begin{matrix} C_2H_3O' \\ Cl \end{matrix}\right\}} + \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N = \underset{\text{Acetamid}}{\left.\begin{matrix} C_2H_3O' \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N} + HCl$$

4. Zersetzung der Aether der Säuren durch Ammoniak bei höherer Temperatur und in zugeschmolzenen Röhren; z. B.:

$$\underset{\text{Buttersaures Aethyl}}{\left.\begin{matrix} C_4H_7O' \\ C_2H_5' \end{matrix}\right\} O} + \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N = \underset{\text{Butyramid}}{\left.\begin{matrix} C_4H_7O' \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N} + \underset{\text{Alkohol}}{\left.\begin{matrix} C_2H_5' \\ H \end{matrix}\right\} O}$$

Von den Amiden der fetten Säuren sind die folgenden dargestellt:

Formamid: $CH_3NO = \left.\begin{matrix} CHO'' \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N = HCONH_2$.

Formamid.

Farbloses bei 192° bis 195° siedendes, nur im luftverdünnten Raume ohne Zersetzung destillirbares Liquidum. Bildet sich bei der Einwirkung von Ammoniak auf Ameisensäureäthyläther, bei der trockenen Destilla-

tion des ameisensauren Ammoniums, und beim Erhitzen der ameisensauren Salze mit Salmiak.

Acetamid: $C_2H_5NO = \left.\begin{matrix} C_2H_3O' \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N = \left\{\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CONH_2 \end{matrix}\right.$

Farblose, in Wasser und Weingeist leicht lösliche, lange Krystallnadeln, bei 79⁰ schmelzend und bei 222⁰ siedend. Verwandelt sich beim Kochen mit Säuren und Alkalien sehr rasch in Essigsäure und Ammoniak. Verbindet sich mit Quecksilberoxyd und mit Salzsäure. Bildet sich durch Destillation des Ammoniumacetats, wobei das, was über 190⁰ übergeht, schon fast reines Acetamid ist, bei der Destillation eines Gemenges von gleichen Molekülen Natriumacetat und Salmiak, endlich durch Zersetzung des Essigäthers mit Ammoniak, langsam in der Kälte, ziemlich rasch beim Erhitzen auf 120⁰ im zugeschmolzenen Rohre. Acetamid.

Propionamid: $C_3H_7NO = \left.\begin{matrix} C_3H_5O' \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N = \left\{\begin{matrix} C_2H_5 \\ | \\ CONH_2 \end{matrix}\right.$

Farblose, bei 75 bis 76⁰ schmelzende Prismen, leicht löslich in warmem Alkohol, Aether und kaltem Chloroform. Lässt sich zum Theil unzersetzt sublimiren, und verbindet sich mit Salzsäure und Quecksilberoxyd zu krystallisirenden Verbindungen. Bildet sich durch Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Propionsäureäthyläther. Propionamid.

Butyramid: $C_4H_9NO = \left.\begin{matrix} C_4H_7O' \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N = \left\{\begin{matrix} C_3H_7 \\ | \\ CONH_2 \end{matrix}\right.$

Farblose Krystallblätter von süssem, hinterher bitterlichem Geschmack, in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Schmilzt bei 115⁰ und lässt sich sublimiren. Verbindet sich mit Quecksilberoxyd zu einer krystallisirenden Verbindung, und wird durch Einwirkung von Ammoniak auf Buttersäure-Aethyläther dargestellt. Butyramid.

Valeramid: $C_5H_{11}NO = \left.\begin{matrix} C_5H_9O' \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N = \left\{\begin{matrix} C_4H_9 \\ | \\ CONH_2 \end{matrix}\right.$

Farblose, über 100⁰ schmelzende, und dann sublimirende Krystallblättchen, leicht löslich in Wasser. Wird durch Einwirkung von Ammoniak auf valeriansaures Aethyl erhalten. Valeramid.

Auch Oenanthamid, Caprinamid und Palmitamid sind dargestellt, aber sehr unvollkommen studirt.

g. Amidosäuren.

Lässt man auf die einfach gechlorten, gebromten, oder jodirten fetten Säuren bei höherer Temperatur, und unter starkem Drucke Ammoniak einwirken, so entstehen stickstoffhaltige Derivate, welche als Amido- Allgemeiner Begriff.

säuren oder Alanine bezeichnet werden. Bei ihrer Bildung tritt das, intraradicalen Wasserstoff vertretende Chlor-, Brom- oder Jodatom aus, dafür aber der einwerthige Ammoniakrest NH_2 (Amid) ein. Amidosäuren können demgemäss als Säuren betrachtet werden, in welchen 1 Atom intraradicalen Wasserstoffs durch den Ammoniakrest NH_2 ersetzt ist. Solche Amidosäuren lassen sich auch aus, anderen Reihen angehörigen einbasischen Säuren (z. B. aromatische Amidosäuren) darstellen. Beispiele von Amidosäuren der fetten Säuren sind:

$$\begin{cases} CH_3 \\ COOH \end{cases} \quad \begin{cases} CH_2NH_2 \\ COOH \end{cases} \quad \begin{cases} C_2H_5 \\ COOH \end{cases} \quad \begin{cases} C_2H_4NH_2 \\ COOH \end{cases}$$

Essigsäure Amidoessigsäure . Propionsäure Amidopropionsäure

Die Thatsache, dass derartige Verbindungen sich halb wie Säuren und halb wie Basen verhalten, und ebensowohl mit Basen, wie mit Säuren salzähnliche Verbindungen liefern, erläutert sich aus ihren näheren Bestandtheilen zur Genüge. Der Ammoniakrest, welcher im Molekül der Amidosäuren enthalten ist, ist noch positiv genug, um, wenngleich im abgeschwächten Grade, als Ammoniak zu fungiren, während diese Verbindungen andererseits noch die für Säuren charakteristische Carboxylgruppe CO_2H, und somit auf dem Wege der Salzbildung durch Metalle vertretbaren Wasserstoff enthalten.

Eigenschaften. Die Amidosäuren der fetten Säuren sind krystallisirbare, farblose, zum Theil deutlich süss schmeckende Körper, welche sich in höherer Temperatur zersetzen, und in wässeriger Lösung vollkommen neutrale Reaction zeigen. In absolutem Alkohol und Aether lösen sie sich schwierig, oder gar nicht. Gegen Alkalien zeigen sie eine grosse Beständigkeit und werden beim Kochen damit nicht, wie die Amide, in Ammoniak und die entsprechende Säure gespalten. Bei der trockenen Destillation für sich, oder unter Zusatz von Aetzbaryt, zerfallen sie jedoch in eine Aminbase und in Kohlensäure; z. B.:

$$\begin{cases} C_2H_4NH_2 \\ CO_2H \end{cases} = \left. \begin{matrix} C_2H_5 \\ H \\ H \end{matrix} \right\} N + CO_2$$

Amidopropionsäure Aethylamin

Lässt man auf die Amidosäuren salpetrige Säure einwirken, so entweicht der Stickstoff dieser gleichzeitig mit jenem der Amidosäure als Gas, und es resultirt eine Oxysäure, d. h. eine Säure, in welcher die Gruppe NH_2 durch die Hydroxylgruppe OH substituirt ist; z. B.:

$$\underbrace{\begin{cases} CH_2NH_2 \\ COOH \end{cases} + \begin{cases} CH_2NH_2 \\ COOH \end{cases}}_{\text{2 Mol. Amidoessigsäure}} + N_2O_3 = \underbrace{\begin{cases} CH_2OH \\ COOH \end{cases} + \begin{cases} CH_2OH \\ COOH \end{cases}}_{\text{2 Mol. Glycolsäure}} + 4N + H_2O$$

Bildungsweisen. Die allgemeineren Bildungsweisen der Amidosäuren sind folgende:

1. Einwirkung von Ammoniak auf die Monochlor-, Monobrom- und

Monojodsubstitutionsderivate der fetten Säuren (s. w. oben). So giebt Monochloressigsäure mit Ammoniak behandelt Amidoessigsäure:

$$\begin{cases} CH_2Cl \\ COOH \end{cases} + 2\,NH_3 = \begin{cases} CH_2NH_2 \\ COOH \end{cases} + NH_4Cl$$

Monochloressigsäure Amidoessigsäure

Das Chlor tritt demnach als Chlorammonium aus, der Rest der zwei Moleküle Ammoniak: NH_2 an die Stelle des Chlors ein.

2. Synthetisch erhält man Amidosäuren, indem man die Ammoniakverbindungen der Aldehyde der fetten Säuren mit Blausäure und Salzsäure eindampft. Am Verständlichsten wird der Vorgang durch untenstehendes Schema veranschaulicht:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ COH \end{matrix} + \frac{CHN + H_2}{O} = \frac{CH_3 + CHN + H_2}{COH + O} = \begin{cases} C_2H_4NH_2 \\ COOH \end{cases}$$

Aldehyd Blausäure Wasser Amidopropionsäure

Die Bildung der **aromatischen** Amidosäuren, durch Reduction der entsprechenden Nitrosäuren wird bei den aromatischen Verbindungen besprochen werden.

Einige Amidosäuren der fetten Säuren sind als **Bestandtheile** des thierischen Organismus, und zwar als Producte der sogenannten regressiven Stoffmetamorphose nachgewiesen. Sie treten aber auch als Zersetzungsproducte der Eiweisskörper durch verschiedene ausserhalb des Organismus wirkende Agentien auf.

Bis nun kennt man nachstehende Amidosäuren der Reihe der fetten Säuren:

Amidoessigsäure (Glycin, Glycocoll): $C_2H_5NO_2 = \begin{cases} CH_2NH_2 \\ COOH \end{cases}$

Wohl ausgebildete, farblose, monokline Krystalle, von deutlich süssem Geschmack, bei 178° schmelzend, in noch höherer Temperatur sich zersetzend. Löst sich leicht in Wasser, wenig in Weingeist, nicht in absolutem Alkohol und Aether. Verwandelt sich durch salpetrige Säure unter Austritt von Wasser und Stickgas in **Glycolsäure**, liefert mit Aetzbaryt destillirt, **Methylamin** und Kohlensäure, mit Kalihydrat geschmolzen Ammoniak, Cyankalium und oxalsaures Kalium. Amidoessigsäure.

Die Amidoessigsäure verbindet sich mit Basen, Säuren und Salzen. **Amidoessigsaures Kupfer** krystallisirt in schön blauen Nadeln, das **Silber- und Quecksilbersalz** stellen farblose Krystalle dar. Von den Verbindungen mit **Säuren** sind die **salzsaure**, **schwefelsaure**, **salpetersaure** und **oxalsaure** dargestellt. Sie enthalten 1 Mol. Säure, sind leicht löslich in Wasser und krystallisirbar. Die salzsaure Verbindung liefert mit **Platinchlorid** ein Doppelsalz. In den Verbindungen mit **Salzen** ist auf 1 Mol. Glycin meist 1 Mol. des Salzes enthalten. Auch

sie krystallisiren leicht. Endlich ist auch der Aethyläther der Amidoessigsäure $\begin{cases} CH_2NH_2 \\ COOC_2H_5 \end{cases}$ dargestellt.

Bildung. Amidoessigsäure tritt bei mannigfachen Zersetzungen thierischer, stickstoffhaltiger Stoffe auf, so bei der Zersetzung des Leims durch Schwefelsäure (daher und wegen des süssen Geschmacks der ältere Name Leimzucker und Glycocoll), bei der Zersetzung des Badeschwamms durch das gleiche Reagens, bei der Behandlung der Hippursäure und der Glycocholsäure mit verdünnten Säuren, bei der Zersetzung der Harnsäure unter der Einwirkung des Jodwasserstoffs und der concentrirten Schwefelsäure u. s. w.

Man erhält ferner synthetisch Amidoessigsäure durch Behandlung von Monochlor- oder von Monobromessigsäure mit Ammoniak in der Wärme (vgl. weiter oben).

Darstellung. Am Einfachsten stellt man sie durch Kochen der Hippursäure mit Salzsäure dar, wobei sich Benzoësäure ausscheidet, während salzsaures Glycin gelöst bleibt. Nach Abscheidung der Benzoësäure verdunstet man das Filtrat im Wasserbade, und zerlegt die salzsaure Verbindung durch Ammoniak unter Zusatz von absolutem Alkohol, wobei die Amidoessigsäure als darin unlöslich herausfällt.

Methylamidoessigsäure (Methylglycin, Sarkosin): $C_3H_7NO_2$.

Sarkosin. Diese Verbindung erhält man, indem man Monochloressigsäure statt mit Ammoniak mit Methylamin behandelt. Dieser Bildungsweise nach ist sie Amidoessigsäure, in welcher 1 Atom Wasserstoff des Ammoniakrestes durch Methyl, CH_3, substituirt ist, und kommt ihr daher die rationelle Formel $\begin{cases} CH_2NHCH_3 \\ | \\ COOH \end{cases}$ zu.

Ihre Bildung erfolgt nach folgendem Schema:

$$\begin{cases} CH_2Cl \\ | \\ COOH \end{cases} + NH_2CH_3 = \begin{cases} CH_2NHCH_3 \\ | \\ COOH \end{cases} + HCl$$

Monochloressigsäure Methylamin Methylamidoessigsäure

Rhombische Säulen, leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Schmilzt etwas über 100° und sublimirt bei wenig höherer Temperatur unzersetzt. Ihre wässerige Lösung ist neutral. Bildet mit Säuren sauer reagirende leicht lösliche Verbindungen; vereinigt sich aber ähnlich dem Glycin auch mit Basen. Beim Erhitzen mit Natronkalk zerfällt es in Methylamin und Kohlensäure.

Sarkosin bildet sich auch bei der Zersetzung des im thierischen Organismus vorkommenden Kreatins durch Barytwasser (s. weiter unten), und bei derselben Behandlung des Caffeïns.

Weitere secundäre Glycine. Als gewissermaassen secundäre Glycine sind ausserdem noch Aethylglycin, Diäthylglycin und Acetylglycin dargestellt. In der erstgenannten Verbindung ist 1 Atom Wasserstoff der Amidgruppe durch

Aethyl: C_2H_5, in der zweiten sind beide Wasserstoffatome der Amidgruppe durch zwei Aethyle, und in der dritten ist 1 Atom derselben Gruppe durch Acetyl, C_2H_3O', ersetzt.

Als Nebenproducte bilden sich bei der Einwirkung von Monochloressigsäure auf Ammoniak zwei Säuren: Diglycolamidosäure: $C_4H_7NO_4$, eine zweibasische, krystallisirbare, in kochendem Wasser lösliche starke Säure, und Triglycolamidosäure: $C_6H_9NO_6$, eine wohlcharakterisirte dreibasische Säure.

Amidopropionsäuren: $C_3H_7NO_2 = \left\{\begin{array}{l} C_2H_4NH_2 \\ | \\ COOH \end{array}\right.$

Sowie es zwei isomere Chlor-, Brom- und Jodpropionsäuren giebt, deren Verschiedenheit die Theorie der chemischen Structur auf die Verschiedenheit der Bindungsweise der Elemente der Gruppe C_2H_4Cl, C_2H_4Br und C_2H_4J zurückführt (vergl. S. 163), so lässt dieselbe Theorie auch die Existenzfähigkeit zweier isomerer Amidopropionsäuren voraussehen, von welchen die eine der Alphachlorpropionsäure, die andere der Betachlorpropionsäure entsprechen wird. Der Alphachlorpropionsäure, in welcher man für den näheren Bestandtheil C_2H_4Cl die Structur $\left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHCl \end{array}\right.$ annimmt, wird eine Alphaamidopropionsäure entsprechen, und der Betachlorpropionsäure, in welcher das Chloratom für 1 Wasserstoffatom der Methylgruppe eingetreten ist, $\left\{\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CH_2 \end{array}\right.$, eine Betaamidopropionsäure. In der ersteren Säure befindet sich die Amidgruppe an dem mittleren Kohlenstoffatome, in der zweiten an einem Endkohlenstoffatome. Beide Säuren sind in der That bekannt. Amidopropionsäuren.

Alphaamidopropionsäure (Alanin): $\left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHNH_2 \\ | \\ COOH \end{array}\right.$

Büschelförmig vereinigte, farblose Nadeln, leicht löslich in Wasser, schwieriger in Weingeist, unlöslich in Aether, von deutlich süssem Geschmack. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt sie, bei raschem zersetzt sie sich in Kohlensäure und Aethylamin. Verbindet sich mit Säuren, Basen und Salzen, und verhält sich überhaupt der Amidoessigsäure in allen Stücken analog. Durch salpetrige Säure wird sie in Gährungsmilchsäure verwandelt. Alanin.

Alphaamidopropionsäure erhält man bei der Behandlung von Alphachlor- oder Alphabrompropionsäure mit Ammoniak; jedoch leichter auf synthetischem Wege durch Kochen einer wässerigen Lösung von Aldehyd-Ammoniak mit Blausäure und Salzsäure (vergl. S. 205). Aus der durch Eindampfen concentrirten Lösung wird der gebildete Salmiak durch Alkohol gefällt, und aus dem gelöst bleibenden salzsauren Alanin in genau derselben Weise das Alanin gewonnen, wie das Glycin aus dem salzsauren Glycin. Bildung.

Betaamidopropionsäure (Aethylenalanin): $\begin{cases} CH_2NH_2 \\ CH_2 \\ COOH \end{cases}$

Aethylenalanin.

Schiefe, rhombische Prismen mit geraden Endflächen, in Wasser leicht, in Alkohol wenig löslich. Zersetzt sich beim Erhitzen, und ist nur theilweise bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimirbar. Seine Kupferverbindung ist bedeutend löslicher in Wasser, wie die Kupferverbindung der Alphaamidopropionsäure.

Wird durch Erhitzen von Betajodpropionsäure mit Ammoniak erhalten. Als Nebenproduct tritt dabei die mit der Diglycolamidosäure homologe Dilactylamidosäure: $C_6H_{11}NO_4$ auf. Beide Alanine sind mit Methylglycin isomer.

Amidobuttersäure (Propalanin): $C_4H_9NO_2 = \begin{cases} C_3H_6NH_2 \\ COOH \end{cases}$

Amidobuttersäure.

Durch Behandlung von Monobrombuttersäure mit Ammoniak dargestellt, weisse, sternförmig gruppirte Nadeln von süssem Geschmack, ohne Reaction auf Pflanzenfarben. Leicht löslich in Wasser, löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Aether. Verbindet sich mit Basen und mit Säuren. Die Verbindungen mit Säuren krystallisiren.

Amidobuttersäure ist isomer mit Aethylglycin.

Amidovaleriansäure (Butalanin): $C_5H_{11}NO_2 = \begin{cases} C_4H_8NH_2 \\ COOH \end{cases}$

Amidovaleriansäure.

Weisse, glänzende, prismatische Krystalle von bitterlich-scharfem Geschmack, ziemlich leicht löslich in Wasser, wenig in kaltem und schwer löslich in siedendem Alkohol. Verbindet sich mit Basen und mit Säuren. Bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimirbar.

Wird durch Einwirkung von Monobromvaleriansäure (aus gewöhnlicher Valeriansäure) auf Ammoniak erhalten und kommt, jedoch wie es scheint nicht constant, in der Bauchspeicheldrüse des Ochsen vor.

Amidocapronsäure (Leucin): $C_6H_{13}NO_2 = \begin{cases} C_5H_{10}NH_2 \\ COOH \end{cases}$

Leucin.

Weisse, glänzende, sich fettig anfühlende Krystallblättchen, bei 170° schmelzend, bei sehr vorsichtigem weiteren Erhitzen unzersetzt sublimirend, dagegen rasch erhitzt, in Kohlensäure und Amylamin zerfallend. In 27 Thln. kalten Wassers löslich, löslich in siedendem Weingeist, wenig in kaltem. Liefert bei der Behandlung mit salpetriger Säure Leucinsäure (s. diese), bei der Behandlung mit Jodwasserstoff Ammoniak und Capronsäure. Durch Schmelzen mit Kalihydrat geht es unter Entwickelung von Ammoniak in valeriansaures Kalium über. Verbindet sich wie seine Homologen mit Säuren, mit Basen und mit Salzen.

Vorkommen und Darstellung.

Leucin ist ein Bestandtheil der meisten parenchymatösen Drüsensäfte, am Reichlichsten jedoch in der Bauchspeicheldrüse enthalten. Es

ist ausserdem ein Product der fauligen Zersetzung der Eiweisskörper, sowie ihrer Behandlung mit Schwefelsäure und mit kaustischen Alkalien; es wird am Zweckmässigsten aus elastischem Gewebe (Nackenband des Ochsen) durch Kochen desselben mit Schwefelsäure erhalten.

Synthetisch erhält man es nach der typischen Reaction durch Einwirkung von Monobromcapronsäure auf Ammoniak bei höherer Temperatur und im zugeschmolzenen Rohre.

Die Amidosäuren der eigentlichen fetten Säuren sind nicht bekannt.

Wie sich aus dem Vorstehenden ergiebt, lassen sich aus der sehr vollständig entwickelten Reihe der fetten Säuren, Reihen von Derivaten genetisch entwickeln, welche nach ihrer empirischen Zusammensetzung unter sich in demselben Sinne homolog sind, wie die fetten Säuren selbst. Abgesehen aber davon, dass diese Derivate viel lückenhaftere Reihen bilden, und selten bis zu den kohlenstoffreicheren Gliedern heranreichen, ist es auch unentschieden, ob die Homologie überall eine wahre ist. Isomerien lässt die Theorie ebenso zahlreiche, ja unter Umständen noch zahlreichere vorhersehen, wie bei den fetten Säuren selbst. Allein nur in wenigen Fällen sind derartige Isomerien bei den Derivaten der fetten Säuren nachgewiesen, und liegt demnach hier ein der Bebauung noch harrendes Feld vor.

Anhang.

Wachsarten. Unter Wachs versteht man verschiedene, theils dem Thier- und theils dem Pflanzenreiche entstammende Substanzen, welche entweder Gemenge von Alkoholen und zusammengesetzten Aetherarten der höheren Glieder der festen eigentlichen Fettsäuren sind, oder aber auch freie fette Säuren enthalten. In ihrem allgemeinen Verhalten nähern sie sich den weiter unten abzuhandelnden Fetten, unterscheiden sich davon aber in ihrem chemischen Charakter wesentlich. Allgemeine Eigenschaften.

Ihre allgemeinen Eigenschaften sind folgende: Feste oder festweiche, zum Theil ungefärbte, zum Theil gefärbte Materien, brüchig in der Kälte, in gelinder Wärme weich, knetbar, klebend, unter 100° C. schmelzend, von eigenthümlichem Glanze, leichter als Wasser, unlöslich darin, schwerlöslich oder unlöslich in kaltem Alkohol, löslich in Aether. Brennbar und mit leuchtender Flamme brennend. Sie sind nichtflüchtig und werden, an der Luft erhitzt, zersetzt. Wir zählen zu den Wachsarten und führen als solche auf:

Walrath. Cetaceum. Sperma Ceti. Wird aus dem in den Höhlen der Schädelknochen verschiedener Wale (namentlich Physeter- und Delphinusarten) vorkommenden Oele erhalten. Indem man dieses Oel einige Walrath.

Zeit an der Luft stehen lässt, scheidet sich der Walrath aus. Durch Auspressen, Erwärmen mit verdünnter Kalilauge, und Auskochen mit Wasser wird er gereinigt. Geruch- und geschmacklose, weisse, glänzende und durchscheinende krystallinisch-blätterige Masse, bei 53°C. schmelzend. Seine sonstigen Eigenschaften sind die allgemeinen der Wachsarten einerseits, und die des palmitinsauren Cetyls (siehe S. 178), seines Hauptbestandtheils, andererseits. Er wird in der Pharmacie und zur Fabrikation von Kerzen angewendet.

sein wesentlicher Bestandtheil ist Palmitinsäure-Cetyläther.

Bienenwachs, seine Bestandtheile sind Cerotinsäure und Palmitinsäure-Myricyläther.

Bienenwachs. Dasselbe bildet bekanntlich die Substanz der Bienenzellen und ist daher ein Secret der Bienen. Um es zu gewinnen, presst man den Honig aus, und schmilzt den Rückstand in kochendem Wasser. Um es weiss zu erhalten, wird es an der Sonne oder durch Chlor gebleicht. Es besteht aus einem in kochendem Weingeist löslichen, und einem darin unlöslichen Theile. Ersterer besteht fast ganz aus Cerotinsäure, letzterer aus Palmitinsäure-Myricyläther. Es findet in der Technik und Pharmacie vielfache Anwendung.

Chinesisches Insecten-Wachs, enthält Cerotinsäure-Ceryläther.

Chinesisches Insecten-Wachs. Secret einer Coccusart, *Coccus Pe-la Westr.*, auf den Zweigen von *Fraxinus chinensis*, welcher zu dem Zwecke in China cultivirt wird. Sein Hauptbestandtheil ist Cerotinsäure-Ceryläther.

Carnaubawachs, aus den Blättern einer in Brasilien heimischen Palmart: *Copernicia cerifera* ausschwitzend, enthält viel Melissylalkohol.

B. Einwerthige einbasische Säuren der Formel $C_nH_{2n-2}O_2$ Wasserstoffärmere fette Säuren.

Allgemeines darüber.

Der Reihe der fetten Säuren laufen eine Anzahl einwerthiger einbasischer Säuren parallel, welche den erstgenannten nach Abstammung, Bildungsweisen und Zusammensetzung nahe verwandt sind, bezüglich letzterer sich aber von den fetten Säuren darin unterscheiden, dass sie für eine gleiche Anzahl von Kohlenstoff- und Sauerstoffatomen zwei Atome Wasserstoff weniger enthalten, wie die fetten Säuren. Sie werden deshalb auch wohl wasserstoffärmere fette Säuren genannt. Die hierher gezählten Säuren sind folgende:

Acrylsäure	$C_3H_4O_2$
Crotonsäure	$C_4H_6O_2$
Angelicasäure	$C_5H_8O_2$
Brenzterebinsäure	$C_6H_{10}O_2$
Damalursäure	$C_7H_{12}O_2$
Cimicinsäure	$C_{15}H_{28}O_2$
Hypogäasäure	$C_{16}H_{30}O_2$
Oelsäure	$C_{18}H_{34}O_2$
Döglingsäure	$C_{19}H_{36}O_2$
Erucasäure	$C_{22}H_{42}O_2$

Da in dieser Säurereihe die Oelsäure das am Genauesten gekannte Glied ist, so werden diese Säuren wohl auch als Säuren der Oelsäurereihe bezeichnet. Isomerien sind in dieser Reihe häufig. So kennt man drei Säuren der Formel $C_4H_6O_2$ (Crotonsäure, Isocrotonsäure, Methacrylsäure) und ebenso viele Isomere der Formel $C_6H_{10}O_2$ (Brenzterebinsäure, Hydrosorbinsäure, Aethylcrotonsäure). Jedoch sind einige kohlenstoffreichere Glieder nur sehr unvollständig gekannt, und verhalten sich in gewissen Reactionen von den niederen Gliedern so abweichend, dass es sehr zweifelhaft wird, ob sie nach ihrer näheren Constitution dieser Reihe wirklich angehören.

Alle Säuren der Reihe sind einwerthige und einbasische Säuren, enthalten demnach die für Säuren charakteristische Carboxylgruppe COOH nur einmal und ausserdem kein weiteres Hydroxyl (OH). Sie sind zum Theil flüssig, zum Theil fest, einige destillirbar, andere nichtflüchtig, und lassen durchaus jene nahe Uebereinstimmung der Eigenschaften vermissen, welche nahestehende Glieder der Reihe der fetten Säuren zeigen (vergl. S. 143). Dagegen zeigen sie gegen Brom und gegen Wasserstoff ein sehr charakteristisches Verhalten. Sie vereinigen sich nämlich mit einem Molekül Brom (2 At.) direct durch Addition, und einige davon auch mit 1 Mol. Wasserstoff. Von diesem Standpunkte erscheinen sie als ungesättigte Moleküle oder sogenannte lückenhafte Verbindungen. Da nun die so entstandenen Verbindungen noch die Carboxylgruppe enthalten, so müssen sich Wasserstoff und Brom zu dem Kohlenwasserstoffcomponenten der Säure, welcher bei allen die allgemeine Formel C_nH_{2n-1} besitzt, hinzuaddiren. Es müssen deshalb diese Kohlenwasserstoffe, wenigstens im Momente der Einwirkung zwei ungesättigte Verwandtschaftseinheiten besitzen. Nimmt man aber in diesen Säuren ungesättigte Affinitäten wirklich an, so sind bereits für das erste Glied der Reihe: die Acrylsäure, drei Isomeriefälle theoretisch möglich, welche in nachstehenden Formeln, in welchen die Punkte die ungesättigten Affinitäten bedeuten, ihren übersichtlichen Ausdruck finden:

Verhalten gegen Brom und gegen Wasserstoff.

Theorie der lückenhaften Verbindungen.

I.	II.	III.
CH_2.	CH..	CH_3
|	|	|
CH.	CH_2	C..
|	|	|
COOH	COOH	COOH

Die Isomerie wäre demnach in der verschiedenen Vertheilung der ungesättigten Verwandtschaftseinheiten an den nicht der Carboxylgruppe angehörigen Kohlenstoffatomen begründet. Dieser Anschauung über die Constitution dieser Säuren steht aber eine andere gegenüber, welche die Existenzfähigkeit freier ungesättigter Moleküle überhaupt leugnend, eine theilweise doppelte Bindung des Kohlenstoffs in diesen Säuren annimmt; nach dieser Anschauung wäre die Formel der Acrylsäure z. B.

$$\begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ COOH \end{array}$$

und würde in diesem und in ähnlichen Fällen bei der Einwirkung des Broms und des Wasserstoffs die doppelte Bindung in die einfache übergehen. Aber auch nach dieser Anschauung sind bei den höheren Gliedern der Reihe Isomerien dadurch theoretisch möglich, dass die doppelte Bindung zwischen verschiedenen Kohlenstoffatomen erfolgen kann. Für die Säure der Formel $C_4H_6O_2$ wären zwei Isomere wie folgt constituirt:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH \\ \\ COOH \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{array}$$

Sehr bemerkenswerth ist endlich das Verhalten der wasserstoffärmeren fetten Säuren gegen schmelzendes Kali. Diese Säuren zerfallen nämlich durch dieses Reagens unter Wasserzersetzung in Essigsäure und in diejenige fette Säure, welche 2 Atome Kohlenstoff weniger enthält, wie die zersetzte Säure.

Verhalten gegen schmelzendes Aetzkali.

So liefert Angelicasäure bei dieser Behandlung Essigsäure und Ameisensäure; Crotonsäure nur Essigsäure; Angelicasäure, Essigsäure und Propionsäure; Oelsäure, Essigsäure und Palmitinsäure. Gleichzeitig entwickelt sich Wasserstoffgas:

$$C_3H_4O_2 + 2H_2O = C_2H_4O_2 + CH_2O_2 + 2H$$

Acrylsäure — Essigsäure Ameisensäure

$$C_4H_6O_2 + 2H_2O = \underbrace{C_2H_4O_2 + C_2H_4O_2} + 2H$$

Crotonsäure — Essigsäure

$$C_5H_8O_2 + 2H_2O = C_2H_4O_2 + C_3H_6O_2 + 2H$$

Angelicasäure — Essigsäure Propionsäure

$$C_{18}H_{34}O_2 + 2H_2O = C_2H_4O_2 + C_{16}H_{32}O_2 + 2H$$

Oelsäure — Essigsäure Palmitinsäure

Nach diesen Umsetzungen muss man annehmen, dass diese Säuren einen gemeinsamen näheren Bestandtheil enthalten, der fähig ist, unter Mitwirkung der Elemente des Wassers in Essigsäure überzugehen, während der Rest sich in eine andere fette Säure verwandelt. Von diesem Gesichtspunkte kann man sie als fette Säuren betrachten, in welchen 1 Atom Wasserstoff durch den Kohlenwasserstoff C_2H_3 ersetzt ist, und diese Atomgruppe würde durch Addition von HO_2 Essigsäure liefern, während der Rest durch Aufnahme von 1 Atom H in die fette Säure überginge; z. B.:

$$\begin{array}{l} C_2H_3 \\ | \\ C_2H_4 \\ | \\ COOH \end{array} + 2H_2O = \frac{C_2H_3 + HO_2 = C_2H_4O_2 = \text{Essigsäure}}{\begin{array}{l} C_2H_4 + H \\ COOH \end{array} + 2H = C_3H_6O_2 + 2H}$$

Angelicasäure Propionsäure

Die fetten Säuren der Formel $C_nH_{2n}O_2$ sind die den Alkoholen der Formel $C_nH_{2n+2}O$ entsprechenden, und aus ihnen durch Oxydation hervorgehenden Säuren. Es liegt nahe bei den Säuren unserer Reihe dasselbe Verhältniss zu einer Reihe einwerthiger Alkohole der Formel $C_nH_{2n}O$ vorauszusetzen. Man kennt aber nur den der Acrylsäure entsprechenden Allylalkohol. Aber auch für diesen, so unzweifelhaft sonst seine alkoholische Natur ist, erscheint seine nahe Beziehung zur Acrylsäure insofern problematisch, als er bei directer Oxydation keine Acrylsäure liefert. Wir werden ihn anschliessend an das Glycerin, zu dem er in sehr naher genetischer Beziehung steht, weiter unten abhandeln. Auch von Aldehyden der wasserstoffärmeren Säuren sind nur zwei mit Sicherheit bekannt.

Die Verwandtschaft der wasserstoffärmeren Säuren zu den fetten Säuren der Formel $C_nH_{2n}O_2$ spricht sich auch in ihrem Vorkommen aus. Sowie letztere sind dieselben Bestandtheile gewisser, namentlich pflanzlicher Fette, die Oelsäure sogar Bestandtheil aller Fette ohne Ausnahme. Von allgemeinen Bildungsweisen der wasserstoffärmeren Säuren kennt man zwei:

Allgemeine Bildungsweisen.

1. Behandlung der durch Einwirkung von Zink und den Jodiden der Alkoholradicale auf oxalsaures Aethyl erhaltenen Aether mit Phosphorchlorür.
2. Erhitzen der einfach jodirten fetten Säuren. So geht Monojodpropionsäure beim Erhitzen unter Austritt von Jodwasserstoff in Acrylsäure über:

$$\underset{\text{Monojodpropionsäure}}{C_3H_5JO_2} = \underset{\text{Acrylsäure}}{C_3H_4O_2} + HJ$$

Umgekehrt gehen einige wasserstoffärmere Säuren durch Wasserstoff *in statu nascendi*, durch einfache Addition von 1 Mol. Wasserstoff in fette Säuren über:

$$\underset{\text{Acrylsäure}}{C_3H_4O_2} + 2H = \underset{\text{Propionsäure}}{C_3H_6O_2}$$

$$\underset{\text{Crotonsäure}}{C_4H_6O_2} + 2H = \underset{\text{Buttersäure}}{C_4H_8O_2}$$

Auch von den bromsubstituirten Derivaten aus kann man von den wasserstoffärmeren Säuren durch Behandlung mit Natriumamalgam in die Reihe der fetten Säuren gelangen; z. B.:

$$\underset{\text{Monobromcrotonsäure}}{C_4H_5BrO_2} + 4H = \underset{\text{Buttersäure}}{C_4H_8O_2} + HBr$$

Mit Ausnahme der Salze sind die übrigen Derivate dieser Säurereihe nur wenig bekannt. Wir werden daher dieselben an die betreffenden Säuren unmittelbar anreihen.

Acrylsäure.

$$C_3H_4O_2 = \left.\begin{matrix}C_2H_3CO\\H\end{matrix}\right\}O \quad \text{oder} \quad \left\{\begin{matrix}CH_2\\ \| \\ CH\\ | \\ COOH\end{matrix}\right. \quad \text{oder} \quad \left\{\begin{matrix}CH_2.\\ | \\ CH.\\ | \\ COOH\end{matrix}\right.$$

Wahrscheinliche Structurformeln

Acrylsäure.

Wasserhelle Flüssigkeit von stechend saurem, entfernt an Essigsäure erinnerndem Geruch und Geschmack, wenig über 100° C. siedend, mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. Verbindet sich direct mit 2 At. Brom zu einer bromhaltigen sehr unbeständigen Säure. Durch Schmelzen mit Kalihydrat, und bei der Behandlung mit anderen oxydirenden Agentien geht die Acrylsäure unter Entwickelung von Wasserstoff in Ameisensäure und Essigsäure über. Bei der Behandlung mit Natriumamalgam und Wasser verwandelt sie sich in Propionsäure.

Acrylsaure Salze.

Mit den Basen bildet die Acrylsäure neutrale, sehr leicht lösliche Salze, die zum grössten Theile nur schwierig krystallisirt zu erhalten sind, und beim Erhitzen auf 100° C. bereits einen Theil ihrer Säure verlieren. Das acrylsaure Silber bildet weisse glänzende Nadeln, die sich beim Erwärmen auf 100° C. schwärzen und stärker erhitzt verpuffen. Das Bleisalz krystallisirt in langen, seideglänzenden Nadeln.

Bildung.

Acrylsäure erhält man durch mehrtägige Behandlung des Acroleïns (Acrylaldehyds) mit Silberoxyd und Wasser, wobei sich unter Abscheidung von Silber acrylsaures Silberoxyd bildet, sodann Zersetzung des letzteren Salzes durch Behandlung desselben mit Schwefelwasserstoff.

Acrylsäure entsteht ausserdem bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Jodoform, sowie beim Erhitzen der Betajodpropionsäure für sich, mit Kalkmilch, oder mit alkoholischer Kalilösung.

Acrylaldehyd; Acroleïn: $C_3H_4O = \left\{\begin{matrix}CH_2\\ \| \\ CH\\ | \\ COH\end{matrix}\right. \quad \text{oder} \quad \left\{\begin{matrix}CH_2.\\ | \\ CH.\\ | \\ COH\end{matrix}\right.$

Acrylaldehyd.

Dünne, farblose, brennend schmeckende Flüssigkeit von furchtbarem Geruch, der die Augen und Schleimhäute sehr angreift. Siedet bei 52° C. und brennt mit leuchtender Flamme. Das Acroleïn schwimmt auf Wasser, löst sich aber darin auf, leichter in Alkohol und Aether.

Sein allgemeines Verhalten ist das eines Aldehyds. Es wird in verschlossenen Gefässen zu einer weissen festen Masse (Dysacryl), wird an der Luft, namentlich schnell in Berührung mit Platinschwarz sauer, und scheidet aus Silberlösungen metallisches Silber in Gestalt eines, die Wände des Gefässes überziehenden schönen Silberspiegels aus.

Mit Salzsäure verbindet es sich direct zu einer krystallinischen Verbindung C_3H_4O, HCl, aus welcher man durch Erhitzen mit Kali ein Polymeres des Acroleïns:

Metacroleïn: $C_9H_{12}O_3$, erhält. Dasselbe stellt farblose, bei 50° schmelzende und bei 170° siedende, in Alkohol und Aether leicht lösliche Krystalle dar, welche bei der Destillation theilweise wieder in Acroleïn übergehen. Metacroleïn.

Das Acroleïn liefert mit sauren schwefligsauren Alkalien keine krystallisirenden Doppelverbindungen. Mit Natriumamalgam in saurer Lösung behandelt, geht es in Allylalkohol über: $C_3H_4O + 2H = C_3H_6O$. In alkalischer Lösung dagegen mit demselben Agens behandelt liefert es Hexacrolsäure, eine dem Acroleïn wahrscheinlich isomere schwache Säure.

Acroleïn-Ammoniak: C_6H_9NO, entsteht beim Vermischen einer alkoholischen Acroleïnlösung mit alkoholischem Ammoniak als eine gelblich-weisse, wenig scharf charakterisirte, beim Trocknen braunroth werdende Masse. Der trockenen Destillation unterworfen liefert es Picolin (siehe dieses). Acroleïn-Ammoniak.

Der Acrylaldehyd entsteht aus dem Allylalkohol, indem derselbe durch Oxydationsmittel unter Verlust von 2 At. H in diesen Aldehyd übergeführt wird. Er bildet sich aber auch bei der trockenen Destillation aller eigentlichen Fette (Glyceride); der widrige Geruch, welcher wahrgenommen wird, wenn Fett anbrennt, oder auf heissen Platten ausgegossen wird, rührt von der Bildung von Acroleïn her. Bildet sich bei der trockenen Destillation der Fette und des Glycerins.

Am leichtesten erhält man es durch Destillation von Glycerin (siehe dieses) mit saurem schwefelsaurem Kalium. Das Glycerin verwandelt sich dabei unter Verlust von 2 Mol. Wasser in Acroleïn:

$$\underset{\text{Glycerin}}{C_3H_8O_3} - 2H_2O = \underset{\text{Acroleïn}}{C_3H_4O}$$

Crotonsäuren.

$$C_4H_6O_2 = \left.\begin{matrix} C_3H_5CO \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Es sind drei Säuren dieser Formel bekannt: 1) die eigentliche Crotonsäure, 2) die Isocrotonsäure und 3) die Methacrylsäure. Auf Grund ihres näheren Studiums nimmt man für diese drei isomeren Säuren nachstehende Structurformeln an: Crotonsäure.

I.	II.	III.
$CH_2 = CH - CH_2 - COOH$	$CH_3 - CH = CH - COOH$	$(CH_3)(CH_2{=})C - COOH$
Eigentliche feste Crotonsäure	Isocrotonsäure (flüssige Crotonsäure)	Methacrylsäure

I. **Feste Crotonsäure.** In reinem Zustande bei gewöhnlicher Temperatur feine wollige Nadeln, in der Sonne ausgesetzten Gefässen in Feste Crotonsäure.

grossen rhombischen Tafeln sublimirend. Schmilzt bei + 72° zu einer öligen, buttersäureähnlich riechenden Flüssigkeit, die bei 182° siedet, ist in 12·5 Thln. Wasser von 19° löslich, und lässt sich aus der wässerigen Lösung in monoklinen Tafeln krystallisirt erhalten. Liefert mit Wasserstoff *in statu nascendi* Buttersäure, mit Kalihydrat geschmolzen nur Essigsäure (vgl. S. 214). Verbindet sich mit 1 Mol. Brom direct zu: $C_4H_6O_2Br_2$ (isomer der Dibrombuttersäure). Die crotonsauren Salze sind in Wasser meist leicht löslich, einige sogar zerfliesslich, nur schwierig krystallisirt zu erhalten, und verhalten sich im Allgemeinen denen der Buttersäure sehr ähnlich. Das Silbersalz ist ein weisser, käsiger, am Lichte sich schwärzender Niederschlag, der in warmem Wasser ziemlich löslich ist.

Die feste Crotonsäure entsteht bei der Oxydation des Crotonaldehydes (siehe unten), beim Kochen des Allylcyanides (siehe dieses) mit Kalilauge, endlich durch trockene Destillation der Betaoxybuttersäure.

Isocrotonsäure.

II. **Isocrotonsäure.** (Flüssige Crotonsäure). Farblose Flüssigkeit, bei — 15° noch nicht erstarrend, bei + 172° siedend. Noch wenig studirt. Scheint zuweilen im Crotonöl (ätherisches Oel der Samen von *Croton Tiglium*) vorzukommen, und entsteht bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Monochlorisocrotonsäure.

Methacrylsäure.

III. **Methacrylsäure.** Farbloses, bei 0° noch nicht erstarrendes Oel von schwachem Geruch und stark saurer Reaction, welches bei der Behandlung mit schmelzendem Kalihydrat Propionsäure und Ameisensäure liefert: $C_4H_6O_2 + 2H_2O = C_3H_6O_2 + CH_2O_2 + 2H$. Man erhält den Aether dieser Säure bei der Behandlung von Oxyisobuttersäureäther mit Phosphorchlorür:

$$3(C_4H_7[C_2H_5]O_3) + PCl_3 = 3(C_4H_5[C_2H_5]O_2) + H_3PO_3 + 3HCl$$

3 Mol. Oxyisobuttersäureäther — 3 Mol. Methylacrylsäureäther

Der so gewonnene Aether verwandelt sich beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung in das Kaliumsalz der Säure, aus welchem durch Schwefelsäure die Säure abgeschieden wird.

Von Derivaten der Crotonsäuren erwähnen wir:

Crotonaldehyd: $C_4H_6O = \begin{cases} CH_2 \\ \parallel \\ CH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COH \end{cases}$

Crotonaldehyd.

Aeusserst stechend riechendes farbloses Liquidum, bei 103 bis 105° siedend, und an der Luft sehr bald in feste Crotonsäure übergehend, als deren Aldehyd es demgemäss erscheint. Auch bei der Behandlung liefert der Crotonaldehyd feste Crotonsäure. Bei der Einwirkung von Phosphorchlorid bildet sich ein Bichlorid, bei der Einwirkung von Salzsäure Chlorbuttersäurealdehyd.

Crotonaldehyd entsteht bei längerem Erhitzen von Aethylaldehyd mit etwas Chlorzink und Wasser, ebenso aber auch bei längerer Einwirkung von ameisensaurem und essigsaurem Kalium auf Aethylaldehyd. Seine Bildung erfolgt durch Condensation zweier Moleküle Aethylaldehyd zu einem Molekül Crotonaldehyd unter Wasseraustritt: $2\,(C_2H_4O) = C_4H_6O + H_2O$. Ist auch im Rohspiritus enthalten. Ist im Rohspiritus enthalten.

Substitutionsderivate. Von solchen sind dargestellt: Monochlor- und Monobromcrotonsäure, Monochlorisocrotonsäure und Trichlorcrotronsäure, endlich: Substitutionsderivate der Crotonsäure.

Trichlorcrotonaldehyd oder Crotonchloral: $C_4H_3Cl_3O$, eine dem Chloral sehr ähnliche, bei 163° bis 165° siedende Flüssigkeit, welche aus der Luft sehr begierig Wasser anzieht, und sich damit zu dem Crotonchloralhydrat: $C_4H_3Cl_3O + H_2O$, vereinigt. Dasselbe krystallisirt in seideglänzenden, dünnen Blättchen, die mit Wasserdämpfen sich leicht verflüchtigen. Seine Dämpfe greifen die Augen und Schleimhäute heftig an. Crotonchloral bildet sich durch Einwirkung von Chlor auf Aethylaldehyd, und wird daher bei der Fabrikation des gewöhnlichen Chlorals als Nebenproduct erhalten. Mit rauchender Salpetersäure oxydirt es sich zu: Crotonchloral.

Trichlorcrotonsäure: $C_4H_3Cl_3O_2$, farblose, concentrisch gruppirte, bei 44° schmelzende Nadeln. Mit Zink und Salzsäure behandelt, geht sie in Monochlorcrotonsäure über. Die letztere Säure, $C_4H_5ClO_2$, entsteht auch bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Acetylessigäther. Gleichzeitig bildet sich dabei Monochlorisocrotonsäure, welche beide Säuren sich durch ihre Löslichkeit und durch ihre sonstigen Verhalten unterscheiden. Monochlorcrotonsäure ist in Wasser leicht, Monochlorisocrotonsäure schwer löslich, Monochlorcrotonsäure schmilzt erst bei 94°, Monochlorisocrotonsäure schmilzt schon bei 59·5° und sublimirt schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Monobromcrotonsäure entsteht bei der Behandlung des Crotonsäuredibromides mit Alkalien: $C_4H_6O_2Br_2 = C_4H_5BrO_2 + HBr$. Geht bei der Behandlung mit Natriumamalgam und Wasser in Buttersäure über (vergl. S. 215).

Angelicasäure.

$$C_5H_8O_2 = \left.\begin{matrix} C_4H_7CO \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Die Angelicasäure krystallisirt in farblosen glänzenden Prismen, die bei 45° C. schmelzen, und bei 190° unzersetzt destilliren. Sie besitzt einen eigenthümlich aromatischen Geruch und brennenden Geschmack. In kaltem Wasser ist sie wenig löslich, löst sich aber in kochendem Wasser, Alkohol, Aether, Terpentinöl und fetten Oelen leicht auf. Beim Kochen mit Wasser destillirt sie mit den Wasserdämpfen über. Durch Kalihydrat Angelicasäure.

wird sie beim Erhitzen in Essigsäure und Propionsäure gespalten (vergl. S. 214).

Mit Brom vereinigt sie sich durch Addition zu einer der Dibromvaleriansäure isomeren Säure: $C_5H_8Br_2O_2$, welche bei der Behandlung mit Natriumamalgam wieder in Angelicasäure zurückverwandelt wird. Mit Wasserstoff *in statu nascendi* scheint sich die Angelicasäure direct nicht vereinigen zu können; wenn man sie aber mehrere Stunden lang mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor auf 180° bis 200° erhitzt, so liefert sie Valeriansäure.

Ihre Salze sind im Allgemeinen leicht löslich. Einige zersetzen sich bereits beim Kochen ihrer wässerigen Lösungen unter Freiwerden der Säure.

Vorkommen und Bildung. Die Angelicasäure ist in der Wurzel von *Angelica archangelica* enthalten, ferner in der Moschus- oder Sumbulwurzel. Auch in *Levisticum* und anderen Umbelliferen scheint sie vorzukommen. Sie entsteht bei der Behandlung des Römisch-Kamillenöls (von *Anthemis nobilis*) mit Kalihydrat, sowie beim Kochen von Peucedanin und Laserpitin (s. d.) mit alkoholischer Kalilösung.

Darstellung. Aus der Angelicawurzel stellt man die Angelicasäure dar, indem man die Wurzel mit Kalkmilch auskocht, und die angelicasauren Kalk enthaltende Lösung mit Schwefelsäure destillirt; aus dem, Essigsäure, Valeriansäure und Angelicasäure enthaltenden Destillate, scheidet sich die letztere beim Abkühlen in Krystallen ab.

Methylcrotonsäure. **Methylcrotonsäure**: $C_4H_5(CH_3)O_2$. Diese der Angelicasäure isomere und ihr mindestens ausserordentlich ähnliche Säure wird durch Reactionen erhalten, welche völlig analog denjenigen sind, die zur Bildung der Metacrylsäure führen. Man behandelt Isoxyvaleriansäureäthyläther $C_5H_9(C_2H_5)O_3$ mit Phosphorchlorür, wobei neben phosphoriger Säure und Salzsäure Methylcrotonsäureäthyläther gebildet wird. Dieser mit Kali behandelt, liefert das Kaliumsalz der Säure, welches mit Schwefelsäure destillirt, die freie Methylcrotonsäure ergiebt. So wie die Angelicasäure liefert auch die Methylcrotonsäure beim Schmelzen mit Kalihydrat Propionsäure und Essigsäure, und ist der Angelicasäure überhaupt ausserordentlich ähnlich. Ihr Schmelzpunkt aber liegt höher, bei + 62° C. Man kann sie als Crotonsäure betrachten, in der 1 At. H des Radicals durch Methyl substituirt ist. Im Uebrigen ist die nähere Constitution beider Säuren unbekannt.

Pyroterebinsäure. Brenzterebinsäure.

$$C_6H_{10}O_2 = \left.\begin{matrix}C_5H_9CO\\H\end{matrix}\right\}O$$

Pyroterebinsäure. Farblose, ölige, das Licht stark brechende Flüssigkeit von 1·01 specif. Gewicht, erst über 200° siedend, von buttersäureähnlichem Geruch und

beissendem Geschmack; wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Durch Kalihydrat zerfällt sie in Essigsäure und Buttersäure.

Die pyroterebinsauren Salze krystallisiren schwierig und sind in Wasser meist leicht löslich.

Die Pyroterebinsäure erhält man durch trockene Destillation der Terebinsäure, $C_7H_{10}O_4$ (siehe weiter unten), welche dabei in Pyroterebinsäure und Kohlensäure zerfällt:

$$C_7H_{10}O_4 = C_6H_{10}O_2 + CO_2.$$

Mit der Brenzterebinsäure isomer sind nachstehende zwei Säuren:

1. **Aethylcrotonsäure**: $C_4H_5(C_2H_5')O_2$. Man erhält diese der Methylcrotonsäure homologe Säure durch die Einwirkung des Phosphorchlorürs auf Isoxycapronsäureäthyläther (Diäthoxalsäureäthyläther), $C_6H_{11}(C_2H_5)O_3$: Aethylcrotonsäure.

$$3\left\{\begin{matrix}C(C_2H_5')_2OH\\ COO(C_2H_5')\end{matrix}\right. + PCl_3 = 3(C_4H_4[C_2H_5']_2O_2) + H_3PO_3 + 3HCl$$

3 Mol. Diäthoxalsäureäthyläther — 3 Mol. Aethylcrotonsäureäthyläther

wobei Aethylcrotonsäureäthyläther gebildet wird. Dieser mit Kali behandelt, liefert das Kaliumsalz der Säure, welches, mit Schwefelsäure destillirt, die freie Säure ergiebt.

Die Aethylcrotonsäure stellt grosse, glänzende, vierseitige, bei $+ 39{\cdot}5^0$ C. schmelzende Prismen von aromatischem Geruch dar. Die Krystalle sublimiren schon bei gewöhnlicher Temperatur, sind sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig in Wasser. Ihre Salze werden aber beim Abdampfen leicht basisch. Mit Kalihydrat geschmolzen, liefert die Aethylcrotonsäure, gerade so wie die Pyroterebinsäure, unter Wasserstoffgasentwickelung Buttersäure und Essigsäure.

2. **Hydrosorbinsäure**: $C_6H_{10}O_2$. Entsteht bei der Einwirkung von Wasserstoff *in statu nascendi* auf Sorbinsäure durch Addition von 1 Mol. Wasserstoff: $C_6H_8O_2 + 2H = C_6H_{10}O_2$. Farblose, schweissartig riechende Flüssigkeit von 0·969 specif. Gewicht, bei 201⁰ siedend. Erstarrt auch bei — 18⁰ noch nicht, und ist in Wasser wenig löslich. Spaltet sich durch schmelzendes Kalihydrat in Buttersäure und Kohlensäure. Hydrosorbinsäure.

Die nähere Constitution aller drei Säuren ist, wie auch die der nun folgenden, unbekannt.

Hypogaeasäure.

$$C_{16}H_{30}O_2 = \left.\begin{matrix}C_{15}H_{29}CO\\ H\end{matrix}\right\}O$$

Farblose krystallinische Masse, welche schon bei 33⁰ C. schmilzt, in Wasser unlöslich, dagegen in Alkohol und Aether leicht löslich ist und an der Luft sich rasch verändert, indem sie gelb wird und einen ranzigen Hypogaeasäure.

Geruch annimmt. Mit 1 Mol. Brom vereinigt sie sich durch Addition zu Dibromid: $C_{16}H_{30}Br_2O_2$, welches mit Alkalien behandelt, unter Ausscheidung von Brommetall Monobromhypogaeasäure, $C_{16}H_{29}BrO_2$, liefert. Verwandelt sich bei der Einwirkung von salpetriger Säure in die isomere, feste, bei 38° C. schmelzende Gaïdinsäure.

Gaïdinsäure.

Die Hypogaeasäure ist ein Bestandtheil des aus der Erdnuss (*Arachis Hypogaea*) gewonnenen Oels, ausserdem wurde sie auch im ölartigen Fette des Kopfes des Pottwals (*Physeter macrocephalus*), daher die frühere Bezeichnung Physetölsäure, aufgefunden.

Oelsäure.

$$C_{18}H_{34}O_2 = \left.\begin{matrix} C_{17}H_{33}CO \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Oelsäure.

Ueber 14° C. ist die reine Oelsäure eine farblose, oder schwach gelbliche Flüssigkeit von öliger Consistenz, und ohne alle Reaction auf Pflanzenfarben. An der Luft aber wird sie gelb, ranzig riechend und schmeckend, und röthet dann Lackmuspapier stark. Bei + 4° C. erstarrt sie zu einer weissen, festen, krystallinischen Masse, aus Alkohol krystallisirt sie bei starker Abkühlung in langen Nadeln. In Wasser ist sie nahezu unlöslich, in Alkohol und Aether dagegen leicht löslich. Die Oelsäure ist für sich nichtflüchtig, d. h. nicht ohne Zersetzung destillirbar. Mit überhitzten Wasserdämpfen aber lässt sie sich unzersetzt überdestilliren. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert sie Palmitinsäure und Essigsäure (vergl. S. 214). Mit Brom vereinigt sie sich direct zu dem Dibromid: $C_{18}H_{34}O_2Br_2$, welches durch alkoholisches Kali unter Abspaltung von HBr in Monobromölsäure: $C_{18}H_{33}BrO_2$, verwandelt wird.

Geht bei der Behandlung mit salpetriger Säure in die isomere Elaïdinsäure über.

Ein sehr merkwürdiges Verhalten zeigt die Oelsäure zu salpetriger Säure. Leitet man nämlich salpetrigsaures Gas in Oelsäure, so erstarrt dieselbe zu einer Krystallmasse, die eine neue Säure: die Elaïdinsäure, darstellt, welche aber mit der Oelsäure isomer ist. Eine kleine Menge von salpetriger Säure reicht hin, eine grosse Masse von Oelsäure in Elaïdinsäure zu verwandeln. Der Grund dieser Erscheinung ist noch gänzlich unaufgeklärt. Die Elaïdinsäure nimmt ebenfalls direct 1 Mol. Brom auf und liefert Elaïdinsäuredibromid: in Weingeist und Aether leicht lösliche, farblose, bei + 27° schmelzende Krystalle. Natriumamalgam führt diese Verbindung wieder in Elaïdinsäure über.

Mit Salpetersäure von mittlerer Concentration erhitzt, geht die Oelsäure in Korksäure und ähnlich constituirte Säuren über; mit rauchender Salpetersäure in der Wärme behandelt, liefert sie sämmtliche flüchtige Säuren der Reihe $C_nH_{2n}O_2$ von der Ameisensäure bis zur Caprinsäure.

Oelsaure Salze.

Oelsaure Salze. Von den ölsauren Salzen sind die mit alkalischer Basis in Wasser löslich, zum Theil schmierig und zerfliesslich. Durch

viel Wasser werden sie zerlegt, indem ihnen ein Theil der Basis entzogen wird, und sie dabei in saure Salze übergehen. Die übrigen Salze sind in Wasser schwerlöslich oder unlöslich, zum Theil krystallisirbar.

Das ölsaure Blei ist in Aether löslich, und unterscheidet sich dadurch von den Bleisalzen aller eigentlichen fetten Säuren, von denen es daher auf diesem Wege auch leicht zu trennen ist. Die ölsauren Alkalien sind Bestandtheile aller Seifen, namentlich aber ist das ölsaure Natrium ein Hauptbestandtheil der medicinischen Seife: *Sapo medicatus*, welche durch Verseifen von Olivenöl mit Natronlauge gewonnen wird.

Vorkommen und Darstellung. Die Oelsäure ist als Glycerid in den meisten Fetten und fetten Oelen des Thier- und Pflanzenreiches enthalten, namentlich aber in vorwiegender Menge in den flüssigen Fetten: den fetten Oelen, daher der Name Oelsäure. **Vorkommen und Darstellung.**

Ihre Reindarstellung ist eine sehr schwierige, da die Oelsäure an der Luft sich so leicht verändert. Gewöhnlich stellt man sie aus dem Mandelöl dar, welches man mit Kali verseift; die so erhaltene Lösung der Kalisalze der fetten Säuren wird mit Bleizucker gefällt, und so die Bleiverbindung dieser Säuren erhalten. Die getrockneten Bleisalze werden hierauf mit Aether behandelt, wobei das ölsaure Blei allein in Lösung geht. Nach dem Verdunsten des Aethers wird dieses mit Salzsäure zersetzt und so Oelsäure erhalten, welche aber noch weiteren Reinigungsprocessen unterworfen werden muss.

Erucasäure.

$$C_{22}H_{42}O_2 = \left.\begin{matrix} C_{21}H_{41}CO \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Weisse, nadelförmige Krystalle, bei + 34° schmelzend, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Liefert beim Schmelzen mit Kalihydrat Arachinsäure und Essigsäure: **Erucasäure.**

$$\underset{\text{Erucasäure}}{C_{22}H_{42}O_2} + 2H_2O = \underset{\text{Arachinsäure}}{C_{20}H_{40}O_2} + \underset{\text{Essigsäure}}{C_2H_4O_2} + 2H$$

Vereinigt sich mit 1 Mol. Brom direct zu Erucasäuredibromid: $C_{22}H_{42}O_2Br_2$, welches mit alkoholischem Kali behandelt, unter Austritt von HBr in Monobromerucasäure: $C_{22}H_{41}BrO_2$, übergeht. Beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure verwandelt sie sich in die der Elaïdinsäure entsprechende isomere feste krystallisirbare Brassidinsäure.

Die Erucasäure ist als Glycerid (wie alle übrigen in Fetten vorkommenden Säuren der Reihe) ein Bestandtheil des fetten Oeles des schwarzen und des weissen Senfs, des Rüböls (von *Brassica campestris oleïfera*) und des Traubenkernöles. Zur Darstellung der Säure wird durch Kochen des Rüböls mit Bleiglätte das Bleipflaster dargestellt, dieses mit Aether erschöpft, und der Rückstand: reines erucasaures Blei, mit Salzsäure zersetzt.

Weniger genau studirte Säuren der Reihe: Weniger genau gekannt sind die nachstehenden Säuren der Gruppe:

Damalursäure. **Damalursäure:** $C_7H_{12}O_2$, eine im Harne des Menschen, der Pferde und Kühe aufgefundene ölige Säure von der Valeriansäure ähnlichem Geruch, von stark saurer Reaction, wenig löslich in Wasser. Ihre Salze sind zum Theil krystallisirbar.

Cimicinsäure. **Cimicinsäure,** $C_{15}H_{28}O_2$, ist in den Blattwanzen: *Raphigaster punctipennis*, wie es scheint, als freie Säure enthalten und kann den Thieren, nachdem sie mit Wasser extrahirt sind, durch Aether entzogen werden. Gelbliche, ranzig riechende, krystallinische Masse, bei + 44° C. schmelzend, leichter wie Wasser und darin unlöslich, löslich in Alkohol und Aether. Die Salze mit Ausnahme der Alkalisalze nicht löslich.

Döglingsäure. **Döglingsäure:** $C_{19}H_{36}O_2$, kommt in dem Thrane von *Balaena rostrata* vor, und wird daraus in ähnlicher Weise wie die Oelsäure dargestellt. Sie ist bei 0° fest, noch unter 16° flüssig und ölartig, und löst sich in Alkohol.

Den Säuren von der Angelicasäure aufwärts geht die Fähigkeit, sich direct mit 1 Mol. Wasserstoff zu vereinigen, ab.

Ricinölsäure. In dem Ricinusöl ist eine der Oelsäure ähnliche Säure enthalten: Ricinölsäure: $C_{18}H_{34}O_3$, die sich von der Oelsäure namentlich dadurch unterscheidet, dass sie bei der trockenen Destillation nicht Sebacylsäure, sondern Oenanthaldehyd und Oenanthylsäure giebt. Durch salpetrige Säure wird sie in die isomere Ricinelaïdinsäure verwandelt. Mit Kalihydrat spaltet sich diese Säure nicht, wie jene der oben abgehandelten Gruppe, in zwei Säuren der Gruppe $C_nH_{2n}O_2$, worunter Essigsäure, sondern in Caprylalkohol und Sebacylsäure:

$$\underset{\text{Ricinölsäure}}{C_{18}H_{34}O_3} + 2\,H_2O = \underset{\text{Caprylalkohol}}{C_8H_{18}O} + \underset{\text{Sebacylsäure}}{C_{10}H_{18}O_4} + 2\,H$$

Ausserdem wird dabei Methylönanthon, $C_8H_{16}O$, gebildet.

Die sogenannten trocknenden Oele, wozu Leinöl und Mohnöl gehören, enthalten ebenfalls eine eigenthümliche, von der gewöhnlichen Oelsäure verschiedene Säure. Sie verändert sich an der Luft sehr leicht, giebt mit salpetriger Säure keine Elaïdinsäure, und ihre Zusammensetzung entspricht der empirischen Formel: $C_{16}H_{28}O_2$. Man hat sie Olinsäure genannt.

C. Einwerthige, einbasische Säuren der Formel $C_nH_{2n-4}O_2$.

An die Säuren der Oelsäurereihe schliessen sich einige Säuren an, welche nach Zusammensetzung, Eigenschaften und Abstammung den ersteren mehr oder weniger nahe verwandt sind. Sie enthalten zwei Atome Wasserstoff weniger wie die Säuren der Oelsäurereihe, und vier

Atome Wasserstoff weniger wie die eigentlichen fetten Säuren mit gleichem Kohlenstoffgehalt. Es sind einwerthige Monocarbonsäuren. Die bisher bekannten hierher gehörigen Säuren sind nachstehende:

Butyrolsäure	$C_4H_4O_2$
Sorbinsäure	$C_6H_8O_2$
Palmitolsäure.	$C_{16}H_{28}O_2$
Stearolsäure	$C_{18}H_{32}O_2$
Behenolsäure	$C_{22}H_{40}O_2$

Mit Ausnahme der Sorbinsäure haben alle übrigen Säuren eine gemeinsame Bildungsweise: sie entstehen durch indirecte Wasserstoffentziehung aus den wasserstoffärmeren, fetten Säuren (der Oelsäurereihe), indem man die Dibromide der letzteren mit alkoholischer Kalilösung längere Zeit erhitzt. Zuerst bilden sich Monobromide (oder Chloride), die dann unter abermaligem Austritt von HBr (oder HCl) in die betreffenden Säuren übergehen.

Die Säuren enthalten die Carboxylgruppe an einen Kohlenwasserstoffrest der allgemeinen Formel C_nH_{2n-3} gelagert. Die Structur des letzteren im Sinne der Bindung der Atome ist unbekannt.

Butyrolsäure, Tetrolsäure: $C_4H_4O_2 = \left.\begin{matrix} C_3H_3\,CO \\ H \end{matrix}\right\} O.$

Farblose, durchsichtige, rhombische Tafeln, in Wasser sehr leicht löslich und zerfliesslich, auch in Alkohol und Aether löslich. Die Säure schmilzt bei 76·5° und siedet bei 203°, wobei sie unzersetzt überdestillirt. **Butyrolsäure.**

Diese Säure bildet sich beim Erhitzen des Monochlorcrotonsäureäthers mit überschüssiger Kalilauge; scheint sich aber auch direct aus der Monochlorcrotonsäure bilden zu können: $C_4H_5ClO_2 - HCl = C_4H_4O_2$.

Sorbinsäure: $C_6H_8O_2 = \left.\begin{matrix} C_5H_7\,CO \\ H \end{matrix}\right\} O.$

Lange farblose Nadeln, bei 134·5° schmelzend, für sich nicht, wohl aber mit Wasserdämpfen unzersetzt destillirbar. Fast unlöslich in kaltem, leichter löslich in heissem Wasser und in Alkohol. Vereinigt sich mit Wasserstoff *in statu nascendi* direct zu Hydrosorbinsäure (S. 221), mit Brom zu einem krystallisirbaren Tetrabromid, $C_6H_8O_2Br_4$. Die Sorbinsäure liefert krystallisirbare Salze. Der Aethyläther ist eine bei 195·5° siedende, aromatisch riechende Flüssigkeit. **Sorbinsäure.**

Die Säure ist neben Aepfelsäure im Safte der unreifen Vogelbeeren (*Sorbus aucuparia*) enthalten, und wird daraus durch Destillation des mit Kalkmilch unvollständig gesättigten Saftes isolirt, wobei die Säure mit den Wasserdämpfen überdestillirt.

Palmitolsäure: $C_{16}H_{28}O_2 = \left.\begin{matrix} C_{15}H_{27}\,CO \\ H \end{matrix}\right\} O.$

Feine seideglänzende Nadeln, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich mit 1 und 2 Mol. Brom, aber nicht **Palmitolsäure.**

mit Wasserstoff. Oxydirt sich bei der Behandlung mit rauchender Salpetersäure zu Palmitoxylsäure: $C_{16}H_{28}O_4$, einer ebenfalls einbasischen krystallisirbaren Säure.

Man erhält die Palmitolsäure beim Erhitzen des Dibromids der Hypogaeasäure, oder der Gaïdinsäure mit alkoholischer Kalilösung auf 170⁰: $C_{16}H_{30}O_2Br_2 = C_{16}H_{28}O_2 + 2HBr$.

Stearolsäure: $C_{18}H_{32}O_2 = \left.\begin{matrix}C_{17}H_{31}CO\\H\end{matrix}\right\}O$.

Stearolsäure.

Lange glänzende Nadeln und Prismen, bei 48⁰ schmelzend und bei 260⁰ unzersetzt destillirend. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Wohlcharakterisirte einbasische Säure.

Verbindet sich mit Brom zu einem Di- und Tetrabromid, aber nicht mit Wasserstoff. Bei der Behandlung mit rauchender Salpetersäure oxydirt sie sich zu

Stearoxylsäure: $C_{18}H_{32}O_4$, schiefe, rhombische, bei 86⁰ schmelzende Tafeln, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Die Stearolsäure bildet sich wie die Palmitolsäure aus dem Dibromid der Oelsäure oder Elaïdinsäure.

Behenolsäure: $C_{22}H_{40}O_2 = \left.\begin{matrix}C_{21}H_{39}CO\\H\end{matrix}\right\}O$.

Behenolsäure.

Weisse glänzende Nadeln, bei 57·5⁰ schmelzend. Verhält sich gegen Lösungsmittel wie die Stearolsäure, ebenso auch gegen Brom und gegen Wasserstoff. Durch rauchende Salpetersäure geht sie in Behenoxylsäure, $C_{22}H_{40}O_4$, bei 90 bis 91⁰ schmelzende Krystalle über.

Behenolsäure entsteht aus dem Dibromid der Eruca- oder auch wohl der Brassidinsäure beim Erhitzen mit alkoholischem Kali.

Zweiter Abschnitt.

Zweiwerthige Alkohole der Formel
$C_nH_{2n+2}O_2$
und ihre Derivate.

Allgemeine Betrachtungen.

Die Alkohole der Reihe $C_nH_{2n+2}O$ sind einwerthige, weil sie an den einwerthig fungirenden Kohlenwasserstoffrest C_nH_{2n+1} (Alkoholradical) nur eine Hydroxylgruppe (OH) angelagert, mithin nur ein Atom extraradicalen Wasserstoffs enthalten. So wie es aber ein- und mehrbasische Säuren giebt, so sind auch ein- und mehrsäurige Alkohole theoretisch möglich, d. h. solche, welche ein und solche, welche mehr wie ein Atom extraradicalen Wasserstoffs, welche demnach die Hydroxylgruppe mehrmals enthalten. Derartige mehrwerthige Alkohole sind in der That bekannt.

Substituirt man in den Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe: C_nH_{2n+2} zwei Atome Wasserstoff durch Chlor, so verhält sich der Kohlenwasserstoffrest C_nH_{2n} als zweiwerthiges Radical. Während aber die Kohlenwasserstoffreste der Formel C_nH_{2n+1}, d. h. die einwerthigen uns nun schon bekannten Alkoholradicale für sich nicht darstellbar sind, denn die früher für Methyl, Aethyl u. s. w. gehaltenen Kohlenwasserstoffe sind diesen Radicalen nur polymer, und zeigen den Charakter gesättigter Moleküle (Dimethyl, Diäthyl etc.), sind Kohlenwasserstoffe von der Formel C_nH_{2n}, und dem dieser Formel entsprechenden Molekulargewichte nicht nur allein nach verschiedenen Methoden dargestellt, sondern verhalten sich auch wirklich insofern als zweiwerthige Radicale, als sie sich mit 2 At. Chlor und Brom mit Leichtigkeit direct vereinigen können. Ein Hauptrepräsentant dieser Kohlenwasserstoffe ist das uns aus der anorganischen Chemie bekannte ölbildende Gas: Aethylen, C_2H_4, und von dieser letzteren Bezeichnung führen die dem ölbildenden Gase homologen Kohlenwasser-

stoffe auch die Bezeichnung Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe. Sie werden übrigens auch wohl *Olefine* genannt.

Zweiwerthige Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe.

Diese Reihe umfasst folgende Kohlenwasserstoffe:

Methylen	$C\ H_2$
Aethylen	$C_2\ H_4$
Propylen	$C_3\ H_6$
Butylen	$C_4\ H_8$
Amylen	$C_5\ H_{10}$
Hexylen	$C_6\ H_{12}$
Heptylen	$C_7\ H_{14}$
Octylen	$C_8\ H_{16}$
Nonylen	$C_9\ H_{18}$
Dekatanylen	$C_{10}H_{20}$
Ceten	$C_{16}H_{32}$
Ceroten	$C_{27}H_{54}$
Melen	$C_{30}H_{60}$

Bildungsweisen und

Mit Ausnahme des ersten Gliedes, welches frei nicht existenzfähig zu sein scheint, sind alle übrigen Kohlenwasserstoffe im isolirten Zustande bekannt. Man erhält sie auf mehrfache Weise. So durch Erhitzen der einwerthigen Alkohole: Aethyl-, Propyl-, Butyl-, Amylalkohol, und namentlich der secundären Alkohole mit concentrirter Schwefelsäure oder anderen wasserentziehenden Agentien, wie Chlorzink oder Phosphorsäureanhydrid, beim Glühen der Natriumsalze der fetten Säuren mit Natronkalk, beim Erhitzen der Jodide der einwerthigen Alkoholradicale mit alkoholischem Kali, bei der trockenen Destillation der Fette, vieler Harze, des Holzes, der Steinkohlen und auf andere Weise mehr.

Structur derselben.

Ihre Structur ist nur sehr wenig gekannt und ist bei ihnen eine grosse Anzahl von Isomeriefällen theoretisch möglich; so sind selbst bei der Annahme einfacher Bindung der Kohlenstoffatome beim zweiten Glied zwei, beim dritten Gliede bereits vier isomere Kohlenwasserstoffe theoretisch möglich; bei den höheren Gliedern wachsen mit der Anzahl der Kohlenstoffatome die möglichen Isomerien rasch an. Da sich diese Kohlenwasserstoffe direct mit 2 At. Chlor etc. vereinigen können, so liegt es nahe, in ihnen wirklich zwei freie ungesättigte Verwandtschaftseinheiten anzunehmen. Stellt man aber, wie dieses von Seiten vieler Chemiker geschieht, die Existenzfähigkeit freier ungesättigter Moleküle in Abrede, so ist man zur Annahme theilweiser doppelter Bindung der Kohlenstoffatome genöthigt und folgerichtig zur Hypothese, dass im Momente der chemischen Einwirkung der Salzbildner die doppelte Bindung in die einfache übergehe. Unter beiden Gesichtspunkten erklären sich die Isomerien ganz ähnlich: nämlich aus dem Orte, an welchem sich die ungesättigten Affinitäten befinden, oder aus dem Orte, an welchem die doppelte Bindung der Kohlenstoffatome stattfindet.

Werden in diesen zweiwerthigen Kohlenwasserstoffen die freien Verwandtschaftseinheiten durch zwei Wasserreste oder Hydroxyle, OH ersetzt, so hat man eine Reihe zweiwerthiger Alkohole, die früher den wenig glücklich gewählten Namen Glycole (von dem süssen Geschmacke einiger derselben) führten. Sie enthalten zwei extraradicale Wasserstoffatome, welche mit dem Kohlenstoffkern nur indirect: vermittelst zweier Sauerstoffatome in Verbindung stehen. Wenn man die einwerthigen Alkohole als Monohydroxyle bezeichnet, so erscheinen die zweiwerthigen Alkohole als Dihydroxyle. Zweiwerthige Alkohole. Wesentliche Charaktere derselben.

Diese zweiwerthigen Alkohole geben durch Vertretung der beiden extraradicalen Wasserstoffatome durch zwei einwerthige, oder durch ein zweiwerthiges Säureradical neutrale zusammengesetzte Aether; durch Vertretung nur eines extraradicalen Wasserstoffatoms einfach saure zusammengesetzte Aether; durch Vertretung ihres gesammten extraradicalen Wasserstoffs durch zwei verschiedene einwerthige Alkoholradicale gemischte Aether, durch Vertretung endlich ihres extraradicalen Wasserstoffs durch Metalle, den Metallverbindungen der einwerthigen Alkohole (Kalium-Natriumäthylat etc.) analoge Verbindungen. Jedem zweiwerthigen Alkohol entsprechen neutrale und saure zusammengesetzte Aether.

Die Verbindungen der zweiwerthigen Kohlenwasserstoffe mit den Salzbildnern erscheinen als die Haloïdäther der zweiwerthigen Alkohole, den Chloriden, Bromiden und Jodiden der einwerthigen Alkoholradicale völlig vergleichbar, jedoch in Folge der zweiwerthigen Natur der mit ihnen verbundenen Kohlenwasserstoffe zwei Atome Chlor, Brom und Jod enthaltend. Sie bilden den Ausgangspunkt für die Darstellung der meisten übrigen Verbindungen dieser Radicale. Haloïdäther der zweiwerthigen Alkohole.

Eine den zweiwerthigen Alkoholen eigenthümliche, den einwerthigen Alkoholen der Natur der Sache nach fehlende Classe von Derivaten sind die Chlorhydrine oder Oxychloride (auch einfach salzsaure Glycoläther genannt). Sie entstehen aus den zweiwerthigen Alkoholen, indem von den zwei Hydroxylen derselben eines durch Chlor, Brom oder Jod (Bromhydrine, Jodhydrine) substituirt wird. Sie sind einerseits den sauren zusammengesetzten Aethern der zweiwerthigen Alkohole, andererseits den anorganischen Oxychloriden vergleichbar. Wird in den Chlorhydrinen das eine noch vorhandene Hydroxyl ebenfalls durch Chlor, Brom oder Jod ersetzt, so entstehen die eigentlichen Haloïdäther. Z. B.: Chlorhydrine.

$\left\{\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH_2Cl \end{array}\right.$ Aethylenchlorhydrin (Aethylenoxychlorid)

$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CH_2Cl \end{array}$ Aethylenchlorid

$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH_2O(C_2H_3O) \end{array}$ Einfach essigsaures Aethylen

$\begin{array}{l} CH_2O(C_2H_3O) \\ | \\ CH_2O(C_2H_3O) \end{array}$ Zweifach essigsaures Aethylen

Mercaptane und Oxysulfide.

Lagert sich an jede der beiden freien Affinitäten der Kohlenwasserstoffe je ein zweiwerthiges Schwefelatom an, so führt jedes derselben, da es nur mit einer seiner zwei Verwandtschaftseinheiten gebunden wird, noch ein Wasserstoffatom in das Molekül ein, mit anderen Worten: es werden zwei Schwefelwasserstoffreste SH eingeführt und es entstehen so den Mercaptanen der einwerthigen Alkohole vollkommen entsprechende Verbindungen. Aber auch hier bedingt es die Zweiwerthigkeit der Radicale, dass entweder beide Hydroxylgruppen durch Schwefelwasserstoffreste ersetzt sein können: eigentliche Mercaptane, oder dass nur ein Wasserrest durch den Schwefelwasserstoffrest substituirt wird, in welchem Falle die Oxysulfide entstehen, den anorganischen Oxysulfiden bis zu einem gewissen Grade vergleichbar. Z. B.:

$$\begin{array}{c} CH_2SH \\ | \\ CH_2SH \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ CH_2SH \end{array}$$

Aethylenmercaptan Aethylenoxysulfid

Sulfide und Sulfonsäuren.

Durch Sättigung der beiden freien Verwandtschaftseinheiten der Kohlenwasserstoffe durch ein zweiwerthiges Schwefelatom entstehen die Sulfide oder Sulfäther der zweiwerthigen Alkohole; indem sich an den Kohlenstoffkern direct oder indirect die Reste der schwefligen oder der Schwefelsäure anlagern, Sulfonsäuren.

Diamine u. Diammoniumbasen.

Indem endlich diese zweiwerthigen Kohlenwasserstoffe auch Wasserstoff des Ammoniaks ersetzen, und zwei Moleküle Ammoniak zu verankern vermögen, entstehen den Aminbasen der einwerthigen Alkoholradicale analoge starke Basen. Z. B.:

$$\left.\begin{array}{r} H_2 \\ C_2H_4'' \\ H_2 \end{array}\right\} N_2 \qquad \left.\begin{array}{r} C_2H_4'' \\ C_2H_4'' \\ H_5 \end{array}\right\} N_3 \qquad \left.\begin{array}{r} (C_2H_4'')_3 \\ H_6 \end{array}\right\} N_4$$

Aethylendiamin Diäthylentriamin Triäthylentetramin

Aehnliche Verbindungen entstehen ganz analog wieder denen der einwerthigen Alkoholradicale, durch Vertretung des Wasserstoffs im Phosphor- und Arsenwasserstoff durch zweiwerthige Alkoholradicale (Phosphonium- und Arsoniumbasen).

Durch die zweiwerthige Natur dieser Radicale ist es aber bedingt, dass diese Derivate hier noch weit zahlreicher sind, wie bei den einwerthigen Alkoholradicalen; indem die ersteren nämlich mehrere Ammoniakmoleküle zusammenzuankern vermögen, entstehen zahlreiche mehrwerthige basische Derivate (Triamin- und Tetramin-, Triammonium- und Tetrammoniumbasen).

Wir finden demnach bei den zweiwerthigen Alkoholen alle Derivate der einwerthigen Alkohole mit unverändertem Radical repräsentirt, nur in weit grösserer Zahl.

Jedem zweiwerthigen Alkohol entsprechen zwei eigenthümliche Säuren.

Die zweiwerthigen Alkohole gehen ferner durch Behandlung mit oxydirenden Agentien in Säuren über, aber es entsprechen jedem zweiwerthigen Alkohol zwei Säuren, eine zweiwerthige Monocar-

bonsäure, und eine zweiwerthige Dicarbonsäure. Indem nämlich von den auch diese (normalen) Alkohole charakterisirenden Atomgruppen CH_2OH zunächst nur eine in die Carboxylgruppe $COOH$ verwandelt wird, entstehen Säuren, welche zwei Hydroxyle enthalten, daher zweiwerthig sind; aber nur eines dieser beiden Hydroxyle ist mit Carbonyl verbunden, und gehört demnach der Carboxylgruppe an, das andere ist an den Alkoholrest CH_2 gelagert, es ist sogenanntes alkoholisches Hydroxyl. Wird aber unter der fortgesetzten Einwirkung des oxydirenden Agens auch die zweite Atomgruppe CH_2OH in die Carboxylgruppe $COOH$ verwandelt, so resultirt eine zweiwerthige Dicarbonsäure. Z. B.:

Jedem zweiwerthigen Alkohol entsprechen zwei Säuren

$$\left\{\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix}\right. + 2O = \begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ COOH \end{matrix} + H_2O$$

Aethylenalkohol — Glycolsäure

$$\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ COOH \end{matrix} + 2O = \begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} + H_2O$$

Glycolsäure — Oxalsäure

Den Aldehyden der einwerthigen Alkohole entsprechende Verbindungen kennt man nur in der Aethylenreihe. Aber auch hier, wenn wir von dem einen Fall auf Allgemeines schliessen dürfen, zeigt sich wieder die Eigenthümlichkeit, dass einem zweiwerthigen Alkohol, so wie ihm zwei Säuren entsprechen, auch zwei Aldehyde entsprechen, von welchem wir den einen sauren Aldehyd nennen wollen.

und ebenso zwei Aldehyde.

So kann als der saure Aldehyd des Aethylenalkohols die Glyoxalsäure angesehen werden; als der eigentliche Aldehyd aber das Glyoxal:

$$\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} + 2O = \begin{matrix} COH \\ | \\ COH \end{matrix} + 2H_2O$$

Aethylenalkohol — Glyoxal

$$\begin{matrix} COH \\ | \\ COH \end{matrix} + O = \begin{matrix} COH \\ | \\ COOH \end{matrix} \qquad \begin{matrix} COH \\ | \\ COOH \end{matrix} + O = \begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix}$$

Glyoxal — Glyoxalsäure — Glyoxalsäure — Oxalsäure

Wir haben also folgende Reihe:

$$\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} \qquad \begin{matrix} COH \\ | \\ COH \end{matrix} \qquad \begin{matrix} COH \\ | \\ COOH \end{matrix} \qquad \begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix}$$

Aethylenalkohol — Glyoxal (eigentl. Aldehyd) — Glyoxalsäure (saurer Aldehyd) — Oxalsäure

Die Oxyde der zweiwerthigen Alkoholradicale der Reihe C_nH_{2n} können als ihre Aether betrachtet werden. Diese vereinigen sich mit 1 Mol. Wasser direct zu den entsprechenden Alkoholen, allein es können 2, 3 und 4 und sogar 5 Mol. der Oxyde zu 1 Mol. Wasser treten, und die aus dieser directen Vereinigung hervorgehenden Verbindungen gehören Typen höherer Ordnung an. Sie besitzen aber noch den Charakter von

Polyäthylenalkohole.

Alkoholen, denn sie können Verbindungen bilden, welche den zusammengesetzten Aetherarten vergleichbar sind (Polyäthylenalkohole).

Schliesslich dürfte noch hervorzuheben sein, dass alle hierher gehörigen zweiwerthigen Alkohole sich von den einwerthigen Alkoholen (Methyl-, Aethylalkohol etc.) durch einen Mehrgehalt von 1 At. O unterscheiden.

Aethylalkohol	C_2H_6O	Aethylenalkohol	$C_2H_6O_2$
Propylalkohol	C_3H_8O	Propylenalkohol	$C_3H_8O_2$
Butylalkohol	$C_4H_{10}O$	Butylenalkohol	$C_4H_{10}O_2$
Amylalkohol	$C_5H_{12}O$	Amylenalkohol	$C_5H_{12}O_2$

Für die einwerthigen Alkohole erscheinen als natürlicher Ausgangspunkt ihrer Derivate die Alkohole selbst, da diese Derivate zuerst aus den Alkoholen entwickelt wurden, und man erst kürzlich angefangen hat, sie aus ihren Stammkohlenwasserstoffen aufzubauen. Bei den zweiwerthigen Alkoholen sind es aber ihre Radicale, d. h. die zweiwerthigen Kohlenwasserstoffe, welche zur Darstellung der Derivate, und auch zur Entdeckung der Alkohole dienten. Namentlich waren die Chloride und Bromide dieser Radicale die mit Erfolg benutzten Angriffspunkte. Wir werden daher in Folgendem diese genetische Ordnung festhalten.

Methylenreihe.

Radical: Methylen CH_2''.

Dieses Radical ist im isolirten Zustande nicht bekannt, ebenso wenig kennt man seinen Alkohol; es sind nur einige Haloïdverbindungen desselben dargestellt und Sulfonsäuren.

Methylenjodid.

Methylenjodid: CH_2J_2. Farblose, angenehm riechende, das Licht stark brechende Flüssigkeit von 3·342 specif. Gew. bei 5° C., bei — 2° C. zu einer aus breiten glänzenden Blättern bestehenden Krystallmasse erstarrend. Siedet unter partieller Zersetzung bei 182°, unzersetzt im leeren Raume bei einer den Siedepunkt des Wassers wenig übersteigenden Temperatur. Bildet sich bei Einwirkung von Natriumäthylat auf Jodoform, und beim Erhitzen einer Mischung von Jodoform und Jod in zugeschmolzenen Glasröhren auf 150° C.

Behandelt man Methylenjodid mit essigsaurem Silber, so erhält man nach der Formelgleichung:

$$\left.\begin{matrix}CH_2''\\J_2\end{matrix}\right\} + 2\left.\begin{matrix}C_2H_3O'\\Ag\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}CH_2''\\(C_2H_3O')_2\end{matrix}\right\}O_2 + 2\left.\begin{matrix}Ag\\J\end{matrix}\right\}$$

Methylenjodid; 2 Mol. essigsaures Silber; 1 Mol. essigsaures Methylen; 2 Mol. Jodsilber

Essigsaures Methylen.

Essigsaures Methylen: $\left.\begin{matrix}CH_2''\\(C_2H_3O')_2\end{matrix}\right\}O_2$, als ölförmige, aromatisch riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, bei etwa 170° C. siedend.

Methylensulfid: $CH_2{}''\}S$. Lässt man auf Methylenjodid eine alkoholische Lösung von einfach Schwefelkalium einwirken, so erhält man nach der Formelgleichung: Methylensulfid.

$$\left.\begin{matrix}CH_2{}''\\J_2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}S = 2\left.\begin{matrix}K\\J\end{matrix}\right\} + CH_2{}''\}S$$

Jodmethylen — Schwefelkalium — 2 Mol. Jodkalium — Methylensulfid

diese Verbindung als weisses, lockeres, in indifferenten Lösungsmitteln beinahe unlösliches Pulver. Auch bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Zink und Salzsäure (H *in statu nascendi*) wird dieser Körper erhalten. Erhitzt man das Methylensulfid auf 150° C., so verwandelt es sich in Dimethylensulfid, $(CH_2)_2S_2$, zwiebelartig riechende, an der Luft flüchtige Krystalle.

Methylendisulfonsäure: $CH_2\,2SO_3H$. Diese Säure, auch als Disulfomethylensäure, Disulfometholsäure, Methionsäure, methylenschweflige Säure bezeichnet, bildet sich auf mehrfache Weise: bei der Behandlung von Alkohol oder Aether mit Schwefelsäureanhydrid, und bei der Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf Acetamid, Methylcyanid und auf Milchsäure. Sie krystallisirt in äusserst zerfliesslichen langen Nadeln, ihre Lösungen sind stark sauer. Ist sehr beständig und wird durch Kochen mit Salpetersäure nicht verändert. Giebt mit Basen zum Theil krystallisirbare Salze. Chlorbaryum scheidet aus ihren Lösungen sofort methylendisulfonsauren Baryt: $CH_2\,2SO_3\,Ba''$, in perlmutterglänzenden Blättchen aus. Derselbe lässt sich aus kochender Salzsäure unzersetzt umkrystallisiren. Methylendisulfonsäure.

Aethylenreihe.

Radical: Aethylen C_2H_4.

Die Theorie der chemischen Structur sieht, wie bereits S. 32 gezeigt wurde, die mögliche Existenz zweier ungesättigter Moleküle von der Formel C_2H_4 voraus, nämlich:

$$\text{I. } \left\{\begin{matrix}CH_2.\\|\\CH_2.\end{matrix}\right. \quad \text{und} \quad \text{II. } \left\{\begin{matrix}CH_3\\|\\CH..\end{matrix}\right.$$

worin die Punkte die ungesättigten Verwandtschaftseinheiten bedeuten. In der That sind zwei Chloride von der Formel $C_2H_4Cl_2$ bekannt, welche als Aethylenchlorid und Aethylidenchlorid bezeichnet werden. Letzterem kommt nach seinen Bildungsweisen offenbar die Structurformel $\left\{\begin{matrix}CH_3\\|\\CHCl_2\end{matrix}\right.$, demnach dem Aethyliden die Structur II. zu, für das Aethylenchlorid bleibt daher nur die Formel $\left\{\begin{matrix}CH_2Cl\\|\\CH_2Cl\end{matrix}\right.$, und für das Aethylen selbst die Structur I. übrig. Aber auch über die Structur des freien Aethylens gehen die Ansichten der Chemiker insofern auseinander, als die einen darin ungesättigte Affinitäten an- Verschiedene Structur des Aethylens und Aethylidens.

nehmen, und seine Formel $\overset{CH.}{\underset{CH.}{|}}$ schreiben, während die Anderen in dem freien Aethylen doppelte Bindung der Kohlenstoffatome voraussetzen: $\overset{CH_2}{\underset{CH_2}{\|}}$.

Oelbildendes Gas. Freies Aethylen: $\begin{cases}CH.\\ |\\ CH.\end{cases}$ oder $\overset{CH_2}{\underset{CH_2}{\|}}$.

Oelbildendes Gas.

Die Eigenschaften dieses coërciblen Gases und seine praktischen Beziehungen sind bereits im I. Bande dieses Werkes 4te Aufl. S. 346 ausführlich erörtert. Dasselbe gilt von seinem Vorkommen und seinen Bildungsweisen. Am einfachsten erhält man es durch Erhitzen eines Gemenges von 1 Thl. Aethylalkohol und 5 bis 6 Thln. concentrirter Schwefelsäure (vergl. Bd. I, 4te Aufl. S. 355). Die Theorie des Vorganges wird durch nachstehende Formelgleichung ausgedrückt: $C_2H_6O + H_2SO_4 = C_2H_4 + H_2SO_4 + H_2O$.

Bei der Oxydation mit übermangansaurem Kalium liefert das Aethylen Ameisensäure und Oxalsäure; bei der Oxydation mit Chromsäure Aldehyd ($C_2H_4 + O = C_2H_4O$). Bei beginnender Rothgluth dagegen vereinigt es sich mit Wasserstoff zu C_2H_6 (Aethan).

Aethylenchlorid.

Aethylenchlorid: $C_2H_4Cl_2$. Farblose Flüssigkeit von 1·271 specif. Gewicht bei 0°, angenehm ätherischem Geruch und süsslichem Geschmack. Siedet bei 85·5° C., ist in Wasser unlöslich, in Weingeist und Aether aber leicht löslich. Angezündet brennt es mit grün gesäumter Flamme, und wird in der Rothgluth in Kohle, Salzsäure und einen Kohlenwasserstoff zerlegt.

Durch weingeistige Kalilösung wird dem Aethylenchlorid Chlorwasserstoff entzogen und es entsteht die Verbindung C_2H_3Cl, einfach gechlortes Aethylen, ein bei — 18° condensirbares Gas. Durch Einwirkung von Chlor auf Aethylenchlorid entstehen Substitutionsproducte, von denen weiter unten die Rede sein wird.

Man erhält Aethylenchlorid durch directe Einwirkung des Chlorgases auf ölbildendes Gas, und durch Behandlung von Aethylenalkohol mit Phosphorchlorid.

Aethylidenchlorid.

Aethylidenchlorid: $\overset{CH_3}{\underset{CHCl_2}{|}}$. Diese dem Aethylenchlorid isomere Verbindung bildet sich als erstes Product der Einwirkung von Chlor auf Aethylchlorid, sodann bei der Destillation von Aldehyd mit Phosphorchlorid. Nach dieser letzteren Bildungsweise aus Aldehyd, $\begin{cases}CH_3\\ |\\ CHO\end{cases}$, kommt diesem Chloride offenbar die obige Structurformel zu.

Farblose, bei 58 bis 59° siedende Flüssigkeit von 1·198 specif. Gew. von chloroformähnlichem Geruch (Aethylenchlorid riecht ganz verschieden) und gegen weingeistige Kalilösung sich sehr indifferent verhaltend.

Aethylenbromid: $C_2H_4Br_2$. Farblose, leicht bewegliche, angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit, bei 0° C. zu einer weissen camphorartigen Masse erstarrend. Siedet bei 129° C., löst sich in Alkohol, Aether und concentrirter Essigsäure, und hat bei 21° C. ein specif. Gewicht von 2·163. Diese Verbindung bildet sich unmittelbar bei der Einwirkung von Brom auf ölbildendes Gas oder Aethylen. Gegen weingeistige Kalilösung verhält es sich analog dem Aethylenchlorid. Es bildet sich nämlich einfach gebromtes Aethylen oder Bromäthylen: ($C_2H_4Br_2 = C_2H_3Br + HBr$). Dieses zerfällt mit ammoniakalischer Silberlösung erwärmt in Acetylen, C_2H_2, und Bromwasserstoff. Aethylen-bromid.

Aethylenjodid: $C_2H_4J_2$. Lange, seidenglänzende, bei 70° C. schmelzende, in einer Atmosphäre von ölbildendem Gase sublimirbare Nadeln. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, beim Aufbewahren allmählich, bei 85° C. sogleich in Aethylen und Jod zerfallend. Verhält sich gegen weingeistige Kalilösung ähnlich wie die vorhergehenden Verbindungen. Das Aethylenjodid bildet sich durch directe Einwirkung von Jod auf ölbildendes Gas im Sonnenlichte, und bei der Zersetzung des Jodäthyls durch Hitze: $2(C_2H_5J) = C_2H_4J_2 + C_2H_4 + 2H$. Behandelt man Aethylenbromid oder Jodid mit essigsaurem Silber, so wird Jod- oder Bromsilber abgeschieden, und essigsaures Aethylen oder Essigsäure-Aethylenäther gebildet. Der Vorgang erfolgt nach der Formelgleichung: Aethylen-jodid.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4''\\Br_2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}(C_2H_3O')_2\\Ag_2\end{matrix}\right\}O_2 = \left\{\begin{matrix}Ag_2\\Br_2\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}C_2H_4''\\(C_2H_3O')_2\end{matrix}\right\}O_2$$

Aethylen-bromid	2 Mol. essigsaures Silber	2 Mol. Bromsilber	1 Mol. essigsaures Aethylen

Essigsaures Aethylen: **(Zweifach essigsaures Glycol)** $\left\{\begin{matrix}CH_2OC_2H_3O\\|\\CH_2OC_2H_3O\end{matrix}\right.$. Essigsäure-Aethylenäther (zweifach essigsaures Glycol).

Farblose Flüssigkeit, bei gewöhnlicher Temperatur fast geruchlos, bei höherer Temperatur schwach nach Essigsäure riechend. Siedet bei 185° C. und destillirt unzersetzt über. Ist vollkommen neutral, schwerer als Wasser und in diesem wenig löslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Durch Basen zerfällt es in essigsaure Salze und Aethylenalkohol. Zur Reindarstellung des essigsauren Aethylens destillirt man, nach der Trennung des gebildeten Bromsilbers, das Product der Einwirkung von Aethylenbromid auf essigsaures Silber, fängt das zwischen 160° bis 200° C. übergehende besonders auf, und rectificirt das durch Essigsäure noch saure Destillat wiederholt über Bleioxyd. Darstellung.

Einfach essigsaures Aethylen: **(Einfach essigsaures Glycol)** $\left\{\begin{matrix}CH_2OC_2H_3O\\|\\CH_2OH\end{matrix}\right.$, ist eine farblose, ölige Flüssigkeit, schwerer als Wasser, mischbar mit letzterem und mit Alkohol. Siedet bei 182° C. Einfach essigsaures Aethylen.

Diese Verbindung steht zum Aethylenalkohol in einer ähnlichen Beziehung, wie ein saures Salz zu einer zweibasischen Säure.

Man erhält den einfach Essigsäureäthylenäther leicht durch Erwärmen von Aethylenbromid mit einer alkoholischen Auflösung von essigsaurem Kalium, ebenso bildet er sich beim Erhitzen von Essigsäureanhydrid mit Aethylenalkohol.

Es sind ausserdem noch eine Reihe zusammengesetzter Aether des Aethylenalkohols dargestellt. So buttersaures, valeriansaures, benzoësaures Aethylen, dann aber auch gemischte zusammengesetzte Aether. Z. B. butter-essigsaures Aethylen: $\begin{cases} CH_2OC_2H_3O \\ | \\ CH_2OC_4H_7O \end{cases}$ u. a. m.

Aethylenalkohol.

Syn. Glycol, Aethylglycol.

$$\left.\begin{matrix} C_2H_4'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 \qquad \begin{cases} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{cases}$$

Typenformel — Structurformel

Lässt man auf Essigsäure-Aethylenäther Kali einwirken, so bildet sich Aethylenalkohol nach der Formelgleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_4'' \\ (C_2H_3O')_2 \end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix} K_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 = \left.\begin{matrix} C_2H_4'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix} (C_2H_3O')_2 \\ K_2 \end{matrix}\right\} O_2$$

Essigsäure-Aethylenäther — 2 Mol. Kaliumhydroxyd — Aethylenalkohol — 2 Mol. essigsaures Kalium

Aethylenalkohol (Glycol).

Der Aethylenalkohol stellt eine wasserhelle, etwas dickliche, süss schmeckende Flüssigkeit dar, die bei etwa 195° C. siedet und in Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen löslich ist. Sein Dampf lässt sich entzünden. Durch oxydirende Agentien wird der Aethylenalkohol in Glycolsäure und dann in Oxalsäure übergeführt:

$$C_2H_6O_2 + 2\,O = C_2H_4O_3 + H_2O$$

Aethylenalkohol — Glycolsäure

$$C_2H_6O_2 + 4\,O = C_2H_2O_4 + 2\,H_2O$$

Aethylenalkohol — Oxalsäure

Bei vorsichtig geleiteter Oxydation mit Salpetersäure entsteht auch Glyoxalsäure. Beim Erhitzen mit Kalihydrat liefert er ebenfalls Oxalsäure. Beim Erhitzen mit Chlorzink Aldehyd.

Ausser der typischen oben aufgeführten Darstellungsweise erhält man Aethylenalkohol auch bei der directen Einwirkung von Wasser auf Aethylenoxyd bei höherer Temperatur und in zugeschmolzenen Röhren: $C_2H_4O + H_2O = C_2H_6O_2$.

Behandelt man Aethylenalkohol mit Salzsäure, so liefert er:

Aethylenoxychlorid; Glycolchlorhydrin: (Salzsaurer Glycoläther) $\begin{cases} CH_2OH \\ | \\ CH_2Cl \end{cases}$.

Die Bildung dieser Verbindung erfolgt nach der Gleichung:

$$\begin{Bmatrix}CH_2OH\\ |\\ CH_2OH\end{Bmatrix} + \begin{Bmatrix}H\\ Cl\end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix}CH_2OH\\ |\\ CH_2Cl\end{Bmatrix} + \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\} O$$

Aethylenalkohol Salzsäure Aethylenoxychlorid Wasser

Farblose, bei 128° siedende Flüssigkeit, mit Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen mischbar. Geht durch Natriumamalgam (H *in statu nascendi*) in Aethylalkohol über: $C_2H_5ClO + 2H = HCl + C_2H_6O$. Aethylenoxychlorid u. Aethylenoxybromid.

Ausser der oben angeführten Bildungsweise erhält man Aethylenoxychlorid durch directe Vereinigung von Aethylenoxyd und Salzsäure:

$$C_2H_4O + HCl = C_2H_5ClO.$$

Auch Aethylenoxybromid, C_2H_5BrO, und Aethylenacetyloxychlorid, $C_2H_4\begin{Bmatrix}O\,C_2H_3O\\ Cl\end{Bmatrix}$, sind dargestellt.

Aethylenäther; Aethylenoxyd: (Glycoläther) $C_2H_4''\}O$ oder $\begin{Bmatrix}CH_2\\ |\\ CH_2\end{Bmatrix}\!>O$,

wird erhalten durch Einwirkung von Kalihydrat auf Aethylenoxychlorid nach der Gleichung:

$$\begin{Bmatrix}CH_2OH\\ |\\ CH_2Cl\end{Bmatrix} + \left.\begin{matrix}K\\ H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}CH_2\\ |\\ CH_2\end{matrix}\right\}O + \begin{Bmatrix}K\\ Cl\end{Bmatrix} + \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O$$

Aethylenoxychlorid Kalihydrat Aethylenäther Chlorkalium Wasser

Der Aethylenäther ist eine schon bei 13·5° C. siedende Flüssigkeit, welche sich mit Wasser in allen Verhältnissen mischt, und sich in vielfacher Beziehung wie ein kräftig basisches Metalloxyd verhält. Nicht nur verbindet er sich direct mit Säuren zu zusammengesetzten Aethern, sondern auch mit Wasser unmittelbar zu Aethylenalkohol, ja er fällt sogar gewisse Metalloxyde aus ihren Salzen, so Eisenoxyd, Kupferoxyd, Thonerde und Magnesia, dagegen wird er von Kali und von Kalk aus seiner Verbindung mit Salzsäure abgeschieden. Aethylenoxyd. Verhält sich wie ein basisches Metalloxyd und vereinigt sich

Erhitzt man Aethylenoxyd mit Aethylenalkohol, so vereinigen sich beide Substanzen durch einfache Addition zu complexeren, das Aethylen mehrmals enthaltenden Verbindungen, die ihrerseits polyatomige Alkohole sind (Polyäthylenalkohole s. unten). Durch Wasserstoff *in statu nascendi* geht er sowie der damit isomere Aldehyd in Weingeist über. Mit Ammoniak vereinigt er sich direct zu starken sauerstoffhaltigen Basen (Oxyäthylenbasen s. unten). mit Ammoniak zu starken organischen Basen.

So wie die zwei Atome extraradicalen Wasserstoffs im Aethylenalkohol durch Säureradicale vertreten werden können, so können sie auch durch einwerthige Alkoholradicale oder Metalle vertreten werden. Derartige Verbindungen sind mehrfach dargestellt. So Dimethyläthylenäther, $C_2H_4\begin{Bmatrix}OCH_3\\ OCH_3\end{Bmatrix}$, Methyläthyläthylenäther, $C_2H_4\begin{Bmatrix}OCH_3\\ OC_2H_5\end{Bmatrix}$, Mononatriumäthylenat, $C_2H_4\begin{Bmatrix}ONa\\ OH\end{Bmatrix}$, Dinatriumäthylenat, $C_2H_4\begin{Bmatrix}ONa\\ ONa\end{Bmatrix}$ u. A. m. Gemischte Aethylenäther.

Aethylensulfid: C_2H_4S oder $\left\{\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\right\rangle S$. Diese Verbindung wird bei der Einwirkung einer alkoholischen Auflösung von Aethylenbromid auf einfach Schwefelkalium und Destillation erhalten, wobei es sich aus den übergehenden Dämpfen krystallinisch absetzt:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_4'' \\ Br_2 \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} K \\ K \end{matrix}\right\} S = C_2H_4''\} S + 2\,KBr$$

Aethylenbromid, Schwefelkalium, Aethylensulfid, 2 Mol. Bromkalium

Aethylensulfid. Weisser, pulverförmiger Körper, bei 110° C. schmelzend, bei etwa 200° C. sublimirend, aber schon merklich bei gewöhnlicher Temperatur verdunstend. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff. Aus der alkoholischen Lösung wird es durch Wasser krystallinisch gefällt.

Aethylensulfhydrat: $\left.\begin{matrix} C_2H_4'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} S_2$ oder $\left\{\begin{matrix} CH_2SH \\ | \\ CH_2SH \end{matrix}\right.$.
(Aethylenmercaptan)

Das Aethylenmercaptan bildet sich in ganz analoger Weise wie das Aethylmercaptan, nämlich durch Einwirkung von Aethylenbromid auf eine alkoholische Lösung von Kaliumhydrosulfid nach folgender Formelgleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_4'' \\ Br_2 \end{matrix}\right\} + 2\left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} S = \left.\begin{matrix} C_2H_4'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} S_2 + 2\left.\begin{matrix} K \\ Br \end{matrix}\right\}$$

Aethylenbromid, 2 Mol. Kaliumhydrosulfid, Aethylenmercaptan, 2 Mol. Bromkalium

Aethylenmercaptan. Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von 1·123 specif. Gewicht, bei 146° C. siedend, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Auch in Kalilauge löst es sich, und wird aus dieser Lösung durch Säuren unverändert abgeschieden. Scheint sich mit Ammoniak verbinden zu können. Mit den Salzen der schweren Metalle giebt es den Mercaptiden analoge Niederschläge. Aethylenbleimercaptid, $C_2H_4Pb''S_2$, ist ein eigelber Niederschlag. Bei der Behandlung mit Salpetersäure liefert Aethylenmercaptan Aethylendisulfonsäure (s. w. unten).

Aethylenoxyhydrosulfid: $\left.\begin{matrix} C_2H_4'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O \\ S \end{matrix}$ oder $\left\{\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2SH \end{matrix}\right.$.
(Aethylenoxysulfid)

Behandelt man Aethylenoxychlorid mit Kaliumsulfhydrat, so erhält man diese Verbindung nach der Formelgleichung:

$$\left\{\begin{matrix} CH_2OH \\ CH_2Cl \end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} S = \left\{\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2SH \end{matrix}\right. + KCl$$

Aethylenoxychlorid, Kaliumsulfhydrat, Aethylenoxysulfid, Chlorkalium

Aethylenoxysulfid. als eine farblose schwere Flüssigkeit, die nicht in Wasser, leicht aber in Alkohol löslich ist und dem Mercaptan ähnlich riecht. Durch Salpetersäure wird sie in Isäthionsäure (siehe unten) verwandelt.

Stickstoffbasen des Aethylens.

Das Aethylen lässt sich so wie das einwerthige Aethyl in das Molekül des Ammoniaks, oder in jenes des Ammoniums einführen und erzeugt so Substanzen von ausgesprochen basischem Charakter. Durch die zweiwerthige Natur des Aethylens ist es aber bedingt, dass diese Basen Diaminbasen oder Diammoniumbasen sind. Ihre Bildungsweisen sind in der Regel analog denjenigen der Aminbasen der einwerthigen Alkoholradicale. Stickstoffbasen des Aethylens.

Aethylendiamin: $\left.\begin{matrix} C_2H_4'' \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$ oder $\left\{\begin{matrix} CH_2NH_2 \\ | \\ CH_2NH_2 \end{matrix}\right.$.

Diese Base bildet sich bei der Einwirkung von Aethylenbromid oder -jodid auf Ammoniak nach der Formelgleichung: Aethylendiamin.

$$\left.\begin{matrix} C_2H_4'' \\ Br_2 \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} H_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2 = \left.\begin{matrix} H_2 \\ Br_2 \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C_2H_4'' \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$$

Farblose Flüssigkeit von schwach ammoniakalischem Geruch und ätzendem Geschmack. Sie reagirt stark alkalisch, neutralisirt Säuren vollkommen und siedet bei 120° C.

Das Aethylendiamin ist eine zweisäurige Base wie die Diamine überhaupt und bildet mit 2 Mol. Säure krystallisirbare Salze. Mit 1 Mol. Wasser verbindet es sich zu einem schwer zersetzbaren Hydrat.

Durch successive Behandlung des Aethylendiamins mit Aethyljodid entstehen die gemischten Diamine:

$\left.\begin{matrix} C_2H_4'' \\ (C_2H_5')_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$ Diäthyläthylendiamin, $\left.\begin{matrix} C_2H_4'' \\ (C_2H_5')_2 \\ (C_2H_5')_2 \end{matrix}\right\} N_2$ Teträthyläthylendiamin und $\left.\begin{matrix} C_2H_4'' \\ (C_2H_5')_2 \\ (C_2H_5')_2 \\ (C_2H_5')_2 \\ J_2 \end{matrix}\right\} N_2$ Hexäthyläthylendiammoniumjodid

Letztere Verbindung, das Jodid einer Diammoniumbase, nimmt weiteres Aethyl als eine gesättigte Verbindung nicht mehr auf.

Es sind weiterhin die secundären und tertiären Diaminbasen Diäthylendiamin, Triäthylendiamin, Triamin- und Tetraminbasen (vergl. S. 230), endlich Di-, Tri- und Tetrammoniumbasen des Aethylens dargestellt.

Die Zahl der bisher dargestellten mehrbasischen Ammoniak- und Ammoniumbasen des Aethylens ist bereits eine sehr beträchtliche. Sie erläutern die vor allem wichtige Thatsache, dass die mehrwerthigen Alkoholradicale, indem sie mehrere Ammoniakmoleküle zusammenzuankern vermögen, eine noch weit grössere Anzahl von Basen liefern können, wie die einwerthigen Alkoholradicale, sowie dass wir durch sie zu immer höher und höher zusammengesetzten Verbindungen dadurch gelangen, dass der extraradicale Wasserstoff aller dieser polyatomigen Ammoniak- und Ammoniumbasen durch andere einwerthige Alkoholradicale vertretbar ist.

Oxyäthylenbasen.

Oxyäthylenbasen. Oxäthylaminbasen. Bei der Behandlung von wässerigem Ammoniak mit Aethylenoxyd bilden sich durch directe Vereinigung von einem Molekül Ammoniak, und einem oder mehreren Molekülen Aethylenoxyd als Oxyäthylen- oder Oxäthylaminbasen bezeichnete stark basische Verbindungen. Die Chlorverbindungen (oder Bromide) dieser Basen entstehen auch durch directe Vereinigung von Aethylenoxychlorid (oder Bromid) und Ammoniak. Aehnliche Basen noch complicirterer Constitution entstehen endlich bei der Behandlung der Oxychloride oder Bromide mit Aminbasen oder organischen Basen überhaupt. Z. B.:

$$\underset{\text{Aethylenoxyd}}{C_2H_4O} + NH_3 = C_2H_7NO = \text{Oxäthylamin}$$

$$\underset{\text{2 Mol. Aethylenoxyd}}{2(C_2H_4O)} + NH_3 = C_4H_{11}NO_2 = \text{Dioxäthylamin}$$

$$\underset{\text{3 Mol. Aethylenoxyd}}{3(C_2H_4O)} + NH_3 = C_6H_{15}NO_3 = \text{Trioxäthylamin}$$

$$\underset{\text{Aethylenoxychlorid}}{C_2H_5OCl} + \underset{\text{Trimethylamin}}{N(CH_3')_3} = C_5H_{14}NOCl = \text{Trimethyloxäthylammoniumchlorid.}$$

$$\underset{\text{Aethylenoxyd}}{C_2H_4O} + \underset{\text{Trimethylamin}}{N(CH_3')_3} + H_2O = C_5H_{15}NO_2 = \text{Trimethyloxäthylammoniumhydroxyd}$$

Man kann diese merkwürdigen Verbindungen als Ammoniak- oder Ammoniummoleküle auffassen, deren Wasserstoff ganz oder zum Theil durch den einwerthig fungirenden Aethylenalkoholrest $C_2H_4OH' = CH_2CH_2OH'$, zu dessen Bildung $(C_2H_4O + H)$ Ammoniak 1 At. Wasserstoff abgiebt, ersetzt ist:

$$\underset{\text{Oxäthylamin}}{\left.\begin{matrix} C_2H_4OH' \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N} \qquad \underset{\text{Dioxäthylamin}}{\left.\begin{matrix} C_2H_4OH' \\ C_2H_4OH' \\ H \end{matrix}\right\} N} \qquad \underset{\text{Trioxäthylamin}}{\left.\begin{matrix} C_2H_4OH' \\ C_2H_4OH' \\ C_2H_4OH' \end{matrix}\right\} N}$$

$$\underset{\text{Trimethyloxäthylammoniumhydroxyd}}{\left.\begin{matrix} C_2H_4OH'(CH_3')_3N \\ H \end{matrix}\right\} O}$$

Oder man kann sie, auf die Elemente selbst und ihre Bildungsweise zurückgehend, als Oxyamidoderivate des Aethylenalkohols, oder als durch zweiwerthigen Sauerstoff verankerte Aethylene betrachten, deren an den Enden der Kette befindlichen freien Affinitäten durch eine Amid- und eine Hydroxylgruppe gesättigt sind. Nachstehende Formeln erläutern diese Auffassung, welche vor der mehr schematischen oben entwickelten den entschiedenen Vorzug besitzt, die directe Bildung dieser Verbindungen zu erklären:

Oxäthylamin	Dioxäthylamin	Trioxäthylamin
CH_2NH_2 $\vert$ CH_2OH	$C_2H_4<^{NH_2}_{O}$ $\vert$ $C_2H_4<OH$	$C_2H_4<^{NH_2}_{O}$ $\vert$ $C_2H_4<^{}_{O}$ $\vert$ $C_2H_4<OH$

$$\begin{array}{l} CH_2N(CH_3)_3OH \\ \vert \\ CH_2OH \end{array}$$

Trimethyloxäthylammoniumhydroxyd

Diese Basen erscheinen nach dieser Auffassung den unten zu beschreibenden Polyäthylenalkoholen völlig analog.

Die Eigenschaften der Oxyäthylenbasen sind noch sehr unvollkommen beschrieben. Im freien Zustande stellen sie syrupartige Flüssigkeiten von deutlich alkalischer Reaction dar, welche die Salzsäure unter Bildung krystallisirbarer Salze neutralisiren, und sich mit Platinchlorid zu ebenfalls krystallisirbaren gelben Doppelsalzen vereinigen.

Behandelt man Trioxäthylamin mit 1, 2, 3 und 4 Mol. Aethylenoxyd, so entstehen sauerstoffhaltige Basen von immer zunehmender Complication und in dem Maasse, als sich das Aethylenoxyd in diesen Verbindungen anhäuft, schwächt sich ihr basischer Charakter ab. Die Krystallisationsfähigkeit ihrer Salze, und namentlich ihrer Platindoppelsalze nimmt in gleichem Maasse ab. Es tritt also auch hier die bezeichnende Eigenthümlichkeit des Aethylens als eines zweiwerthigen Alkoholradicals auf, sich in Verbindungen anzuhäufen.

Die drei ersten der namentlich aufgeführten Oxyäthylenbasen entstehen gleichzeitig bei der Einwirkung des wässerigen Ammoniaks auf Aethylenoxyd unter starker Erhitzung, und lassen sich durch die verschiedene Löslichkeit ihrer salzsauren Salze und Platindoppelsalze in Alkohol von einander trennen. Eine nähere Betrachtung verdienen aber ihrer physiologischen Bedeutung wegen nachstehende:

Trimethyloxäthylammoniumhydroxyd:
(Bilineurin, Cholin, Sinkalin)

$$C_5H_{15}NO_2 = C_2H_4 \begin{cases} OH \\ N(CH_3)_3OH \end{cases}$$

Sehr zerfliessliche, nur schwierig krystallisirende, stark alkalische Base, an der Luft Kohlensäure anziehend. Verbindet sich mit Säuren zu gut krystallisirenden Salzen. Die Lösung des salzsauren Salzes giebt mit Platinchlorid ein in grossen gelben Tafeln krystallisirendes Doppelsalz: $C_5H_{14}NOCl, PtCl_4$. Beim Erhitzen zerfällt die Base in Trimethylamin und Aethylenalkohol: Bilineurin.

$$C_2H_4 \begin{cases} OH \\ N(CH_3)_3OH \end{cases} = C_2H_4 \begin{cases} OH \\ OH \end{cases} + N(CH_3)_3$$

Trimethyloxäthylammoniumhydroxyd — Aethylenalkohol — Trimethylamin

Vorkommen.

Vorkommen und Bildungsweisen. Trimethyloxäthylammoniumhydroxyd wurde in geringer Menge in der Galle aufgefunden (daher der Name Cholin), entsteht aber auch beim Kochen von Sinapin (siehe Alkaloide) mit Kali- oder Barythydrat, und wird synthetisch sehr leicht durch Einwirkung von Trimethylamin auf Aethylenoxyd und Wasser erhalten:

$$C_2H_4O + N(CH_3)_3 + H_2O = C_5H_{15}NO_2$$

Trimethylvinylammoniumhydroxyd:
(*Neurin*)

$$C_5H_{13}NO = \left.\begin{matrix}NC_2H_3(CH_3)_3\\H\end{matrix}\right\}O$$

Neurin.

Diese der vorigen ausserordentlich ähnliche Base entsteht durch Zersetzung der Gehirn- und Nervensubstanz, sowie des Lecithins (s. w. u.) mit Barytwasser (daher der Name Neurin), wurde aber bis vor Kurzem mit dem Cholin verwechselt. Sie bildet sich bei der Behandlung des Trimethyloxäthylammoniumhydroxydes mit Jodwasserstoff, wobei das gut krystallisirende **Trimethyljodäthylammoniumjodid**, $C_2H_4J(CH_3)_3NJ$, durch Substitution beider Hydroxyle durch J entsteht, welches bei der Behandlung mit Silberoxyd und Wasser die freie Base liefert.

Oxycholin. Oxyneurin. Betain:

$$C_5H_{11}NO_2 = C_2H_4O\left\{\begin{matrix}OH\\N(CH_3)_3OH\end{matrix}\right.$$

Oxyneurin.

entsteht bei vorsichtiger Oxydation des Cholins, ist aber fertig gebildet im Safte der Runkelrüben (*Beta vulgaris*) enthalten, und zwar in der ersten Wachsthumsperiode der Rüben in grösserer Menge. Kann endlich synthetisch durch Einwirkung von Trimethylamin auf Monochloressigsäure dargestellt werden:

$N(CH_3)_3$	+	$C_2H_3ClO_2$	=	$N(CH_3)_3C_2H_3O_2Cl$
Trimethylamin		Monochloressigsäure		Oxycholinchlorid

Die aus dem Chloride abgeschiedene freie Base krystallisirt aus Alkohol in grossen glänzenden Krystallen, die ziemlich zerfliesslich sind, reagirt nicht alkalisch, schmeckt süsslich kühlend, und liefert mit Säuren schön krystallisirende Salze. Ist isomer dem Butalanin.

Durch Einwirkung von Triäthylamin auf Aethylenoxychlorid, von Ammoniak, Anilin, Toluidin und Strychnin auf Aethylenoxychlorid erhält man ähnliche Basen.

Phosphor- und Arsenbasen des Aethylens.

Phosphor- und Arsenbasen des Aethylens.

Die Phosphor- und Arsenderivate der einwerthigen Alkoholradicale, wie des Aethyls, Methyls u. s. w., erhält man bekanntlich durch die Einwirkung von Phosphorchlorür oder Arsenchlorür auf die Zinkverbindun-

gen der Alkoholradicale (Zinkäthyl, Zinkmethyl u. s. w.). Man erhält auf diese Weise Triäthylphosphin, Trimethylphosphin, Triäthylarsin etc.

Behandelt man in analoger Weise Aethylenbromid: $C_2H_4Br_2$, mit Triäthylphosphin oder Triäthylarsin, so erhält man, wie dies aus der nun schon wiederholt constatirten Eigenthümlichkeit des Aethylens, sich in Verbindungen anzuhäufen, von vornherein zu erwarten ist, zahlreiche basische phosphor- und arsenhaltige Aethylenderivate. Da die Zahl und die complexe Zusammensetzung derselben für den Anfänger geradezu verwirrend ist, und sie nur theoretisches Interesse, in diesem Sinne aber allerdings ein hohes, beanspruchen können, so beschränken wir uns darauf, die Existenz derartiger Verbindungen zu constatiren. Eine phosphorhaltige Oxyäthylenbase erhält man bei der Behandlung von Trimethylphosphin mit Monochloressigsäure. Dieselbe: $C_6H_{11}PO_2$, kann als Betaïn der Phosphorreihe bezeichnet werden.

Polyäthylenalkohole.

Polyäthylenalkohole. Lässt man Aethylenoxyd auf Aethylenalkohol einwirken, so vereinigen sich beide zu complexeren Verbindungen, welche den Charakter von Alkoholen besitzen, zusammengesetzte Aetherarten bilden, und durch Oxydationsmittel in eigenthümliche Säuren übergehen. Man hat diese merkwürdigen Verbindungen Polyäthylenalkohole genannt.

Sie entstehen durch einfache Addition der Moleküle des Aethylenoxyds und des Aethylenalkohols, wie nachstehende typische Formeln zu übersichtlichem Ausdrucke bringen:

$$\begin{array}{ll} \text{1 Mol. Aethylenoxyd} & \left.C_2H_4''\right\}O \\ \text{1 Mol. Aethylenalkohol} & \left.\begin{matrix}C_2H_4''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 \end{array} = \begin{array}{c}\left.\begin{matrix}(C_2H_4'')_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_3 \\ \text{Diäthylenalkohol}\end{array}$$

$$\begin{array}{ll} \text{2 Mol. Aethylenoxyd} & \left.\begin{matrix}C_2H_4''\\C_2H_4''\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\O\end{matrix} \\ \text{1 Mol. Aethylenalkohol} & \left.\begin{matrix}C_2H_4''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 \end{array} = \begin{array}{c}\left.\begin{matrix}(C_2H_4'')_3\\H_2\end{matrix}\right\}O_4 \\ \text{Triäthylenalkohol}\end{array}$$

$$\begin{array}{ll} \text{3 Mol. Aethylenoxyd} & \left.\begin{matrix}C_2H_4''\\C_2H_4''\\C_2H_4''\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\O\\O\end{matrix} \\ \text{1 Mol. Aethylenalkohol} & \left.\begin{matrix}C_2H_4''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 \end{array} = \begin{array}{c}\left.\begin{matrix}(C_2H_4'')_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_5 \\ \text{Tetraäthylenalkohol}\end{array}$$

Constitution derselben. und so weiter. Ihre Bildung ist demnach jener der Oxyäthylenbasen analog, ebenso aber auch ihre Constitution. — Man kann sich erstere so denken, dass sich in das Molekül des Aethylenalkohols ein oder mehrere Moleküle Aethylenoxyd einschieben, deren Sauerstoff die Aethylene verankert.

$$C_2H_4\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. + C_2H_4O = \begin{matrix}C_2H_4\\ \\C_2H_4\end{matrix}\left\{\begin{matrix}OH\\O\\OH\end{matrix}\right.$$

Aethylenalkohol Aethylenoxyd Diäthylenalkohol

$$C_2H_4\begin{cases}OH\\OH\end{cases} + 2(C_2H_4O) = \begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_4\\C_2H_4\end{matrix}\begin{cases}OH\\O_2\\OH\end{cases}$$

Aethylenalkohol 2 Mol. Aethylenoxyd Triäthylenalkohol

Die Bindungsweise der Elemente in den Polyäthylenalkoholen versinnlichen nachstehende Structurformeln:

$$\begin{matrix}C_2H_4<^{OH}_{O}\\C_2H_4<_{OH}\end{matrix} \qquad \begin{matrix}C_2H_4<^{OH}_{O}\\C_2H_4<^{}_{O}\\C_2H_4<_{OH}\end{matrix} \qquad \begin{matrix}C_2H_4<^{OH}_{O}\\C_2H_4<^{}_{O}\\C_2H_4<^{}_{O}\\C_2H_4<_{OH}\end{matrix}$$

Diäthylenalkohol Triäthylenalkohol Teträthylenalkohol

u. s. w.

Eigenschaften.

Die Polyäthylenalkohole, bis zum Hexäthylenalkohol dargestellt, sind syrupdicke, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Fluida, die erst weit über 200° C. sieden, oder nur im luftleeren Raume unzersetzt destillirt werden können. Der Diäthylenalkohol siedet bei 250° C., der Triäthylenalkohol bei 287° C., der Teträthylenalkohol erst über 300° C. unter partieller Zersetzung. Pentäthylenalkohol und Hexäthylenalkohol lassen sich nur im luftleeren Raume unzersetzt destilliren. Bei der Behandlung mit Säurehydraten gehen die Polyäthylenalkohole unter Elimination von Wasser in zusammengesetzte Aether über.

Liefern mit Säuren zusammengesetzte Aether und gehen durch Oxydationsmittel in eigenthümliche Säuren über.

Unter der Einwirkung der Salpetersäure, oder des Sauerstoffs unter Mitwirkung von Platinmohr, liefern sie eigenthümliche Säuren, die zu den Polyäthylenalkoholen in demselben Verhältniss stehen wie die Säuren des Aethylenalkohols zu diesem.

So liefert der Aethylenalkohol bei vorsichtiger Oxydation, indem sich eine der beiden Atomgruppen CH_2OH in die Carboxylgruppe $COOH$ verwandelt, die zweiwerthige einbasische Glycolsäure (vergl. S. 231); Diäthylenalkohol dagegen in analoger Weise die zweibasische Diglycolsäure:

$$\begin{matrix}CH_2OH\\|\\CH_2\\CH_2\\|\\CH_2OH\end{matrix}\!>\!O + 4O = \begin{matrix}COOH\\|\\CH_2\\CH_2\\|\\COOH\end{matrix}\!>\!O + 2H_2O$$

Diäthylenalkohol Diglycolsäure

Behandelt man dagegen Triäthylenalkohol mit oxydirenden Agentien, so erhält man die ebenfalls zweibasische Diglycoläthylensäure:

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ C\ H_2{>}O \\ C_2H_4 \\ C\ H_2{>}O \\ | \\ CH_2OH \end{array} + 4O = \begin{array}{l} COOH \\ | \\ C\ H_2{>}O \\ C_2H_4 \\ C\ H_2{>}O \\ | \\ COOH \end{array}$$

Triäthylenalkohol — Diglycoläthylensäure

Es ist bemerkenswerth, dass die aus der Oxydation der Polyäthylenalkohole hervorgehenden Säuren die Eigenschaften der eigentlichen Pflanzensäuren zeigen, und zuweilen sogar mit ihnen isomer sind. So ist die Diglycolsäure der Aepfelsäure isomer.

Aethylensulfonsäuren.

Es sind vier unter diese generelle Bezeichnung fallende Säuren bekannt: Aethylenschwefelsäure (Sulfoglycolsäure), Aethionsäure, Aethylenmonosulfonsäure (Isäthionsäure) und Aethylendisulfonsäure (Disulfätholsäure). Ihre Zusammensetzung und ihre Structur ergiebt sich aus nachstehender Formelzusammenstellung: Aethylensulfonsäuren.

I.

$$C_2H_4\begin{cases} OH \\ OSO_2OH \end{cases}$$

Aethylenschwefelsäure

II.

$$C_2H_4\begin{cases} SO_2OH \\ OSO_2OH \end{cases}$$

Aethionsäure

III.

$$C_2H_4\begin{cases} OH \\ SO_2OH \end{cases}$$

Aethylenmonosulfonsäure

IV.

$$C_2H_4\begin{cases} SO_2OH \\ SO_2OH \end{cases}$$

Aethylendisulfonsäure

Aus diesen Formeln ergiebt sich zunächst, dass Aethylenschwefelsäure und Aethylenmonosulfonsäure zweiwerthige einbasische Säuren sind, da von ihren beiden Hydroxylgruppen nur eine dem Säurereste, die andere aber dem Alkoholreste angehört, während Aethionsäure und Aethylendisulfonsäure zweibasische Säuren sein müssen, da ihre beiden Hydroxyle saure sind. Weiterhin aber ergiebt sich aus obigen Formeln, dass bei der Aethylenschwefelsäure und der Aethionsäure ein Schwefelsäurerest SO_3H nicht direct an den Kohlenstoffkern angelagert ist, sondern mit ihm nur durch ein Sauerstoffatom in indirecter Verbindung steht, während bei der Aethylenmonosulfonsäure und bei der Aethylendisulfonsäure diese Reste alle direct an den Kohlenstoffkern gelagert sind, dass endlich bei der Aethionsäure einer der beiden Säurereste diese Lagerung zeigt. Das chemische Verhalten rechtfertigt diese Auffassung ihrer Structur vollkommen. Die Säuren der letzteren Structur sind sehr beständig, während die der ersteren, in welchen SO_3H nur indirect mit dem Kohlenstoffkern in Verbindung steht, sich sehr leicht unter Abspaltung von Schwefelsäure zersetzen.

Aethylenschwefelsäure.

Aethylenschwefelsäure (Sulfoglycolsäure): C_2H_4,OH,OSO_3H, ist nur in Form ihres Baryumsalzes bekannt, welches man erhält, wenn man Aethylenalkohol mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, hierauf mit Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Baryum sättigt und zur Krystallisation eindampft. Das Salz ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt schwer. Beim Erwärmen mit Barytwasser zerfällt es in Baryumsulfat resp. Schwefelsäure und Aethylenalkohol:

$$C_2H_4\begin{cases}OH\\OSO_3H\end{cases} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = H_2SO_4 + C_2H_4\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$$

Aethylenschwefelsäure — Aethylenalkohol

Aethionsäure.

Aethionsäure (Aethylensulfonschwefelsäure): $C_2H_4SO_3H,OSO_3H$, entsteht, wenn man den Dampf des Schwefelsäureanhydrids auf absoluten Alkohol einwirken lässt und die erhaltene Krystallmasse: Carbylsulfat (Anhydrid der Aethionsäure), $C_2H_4OSO_3SO_2$, der feuchten Luft aussetzt, wobei sie unter Wasseraufnahme in Aethionsäure übergeht. Stark sauer schmeckende und reagirende Flüssigkeit, mit Basen wohlcharakterisirte zum Theil krystallisirbare Salze bildend. Die Aethionsäure zerfällt schon beim Kochen ihrer wässerigen Lösungen, ja selbst beim Abdampfen derselben im luftverdünnten Raume in Schwefelsäure und Aethylenmonosulfonsäure:

$$C_2H_4\begin{cases}SO_3H\\OSO_3H\end{cases} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = C_2H_4\begin{cases}SO_3H\\OH\end{cases} + H_2SO_4$$

Aethionsäure — Aethylenmonosulfonsäure (Isäthionsäure)

Auch ihre Salze zersetzen sich bereits beim Kochen ihrer wässerigen Lösung.

Isäthionsäure.

Isäthionsäure. Aethylenmonosulfonsäure: $C_2H_4SO_3H,OH$. In Wasser ungemein leicht lösliche, zerfliessliche Kryställchen; die wässerigen Lösungen reagiren und schmecken stark sauer und können, ohne sich zu zersetzen, gekocht werden. Die Säure ist zweiwerthig aber einbasisch und liefert meist leicht krystallisirbare, in Wasser lösliche Salze. Das Baryumsalz zersetzt sich erst beim Erhitzen über 300°. Das in rhombischen Tafeln krystallisirende Ammoniumsalz verliert auf 200° erhitzt, 1 Molekül Wasser und verwandelt sich in Taurin (s. unten):

$$C_2H_9NSO_4 = C_2H_7NSO_3 + H_2O$$

Isäthionsaures Ammonium — Taurin

Destillirt man das Kaliumsalz mit Phosphorchlorid, so bildet sich das Chlorid der Isäthionsäure: $C_2H_4\begin{cases}Cl\\SO_2Cl\end{cases}$, welches mit Wasser in Salzsäure und **Chloräthylsulfonsäure (chloräthylschweflige Säure):** $C_2H_4ClSO_3H$ zerfällt. Erhitzt man das Silbersalz dieser Säure mit Ammoniak, so bildet sich ebenfalls Taurin.

Chloräthylschweflige Säure.

Isäthionsäure bildet sich auf mehrfache Weise, so unter Anderem

auch auf synthetischem Wege durch directe Vereinigung von Aethylenoxyd und saurem schwefligsaurem Natrium:

$$C_2H_4O + HSO_3Na = C_2H_4,OH,SO_3Na$$

sowie durch Kochen von Aethylenoxychlorid mit neutralem schwefligsaurem Kalium:

$$C_2H_4\begin{cases}OH\\Cl\end{cases} + KSO_3K = C_2H_4\begin{cases}OH\\SO_3K\end{cases} + KCl$$

Zur Darstellung der Isäthionsäure im grösseren Maassstabe leitet man die Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid in Aether, verdünnt mit Wasser, kocht mehrere Stunden lang, neutralisirt mit kohlensaurem Baryum, filtrirt, bringt das Baryumsalz zur Krystallisation, und zersetzt dieses durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure. Darstellung.

Als ein Derivat der Isäthionsäure oder der Chloräthylsulfonsäure (chloräthylschwefligen Säure) gehört hierher das

Taurin: $C_2H_7NSO_3 = \begin{array}{c}CH_2NH_2\\|\\CH_2SO_3H\end{array}$ oder $C_2H_4NH_2\{SO_3H$.

Nach der ersten Formel erscheint das Taurin als das Amid der Isäthionsäure (Amidoisäthionsäure), nach der zweiten als das Amid der Chloräthylsulfonsäure (s. oben). Seine Bildungsweisen stehen mit beiden Formeln im Einklange.

Grosse, wasserklare, monokline Säulen, in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich, unlöslich in Alkohol und Aether. Die wässerigen Lösungen reagiren neutral. Schmilzt beim Erhitzen, und zersetzt sich in höherer Temperatur. Seiner Formel nach müsste es eine, wenngleich schwache einbasische Säure sein, und mit Metallen Salze liefern. Es sind aber keine derartigen Verbindungen bekannt. In Mineralsäuren löst es sich auf, scheidet sich aber aus diesen Lösungen unverändert wieder aus. Durch salpetrige Säure dagegen wird es unter Entwickelung von Stickstoffgas in Isäthionsäure verwandelt: Taurin.

$$\underset{\text{Taurin}}{C_2H_4\begin{cases}NH_2\\SO_3H\end{cases}} + HNO_2 = \underset{\text{Isäthionsäure}}{C_2H_4\begin{cases}OH\\SO_3H\end{cases}} + H_2O + 2N$$

Vorkommen, Bildung und Darstellung. Das Taurin ist in eigenthümlicher Verbindung mit Cholsäure (Taurocholsäure s. d.) ein Bestandtheil der Galle des Ochsen (daher der Name Taurin) und der meisten Thiere, ausserdem aber auch in den Muskeln verschiedener wirbelloser Thiere und Fische, im Lungengewebe und den Nieren, wenngleich nicht constant nachgewiesen.

Man erhält es durch Zersetzung der Taurocholsäure durch Säuren und durch Fäulniss (vergl. unter Gallensäuren), synthetisch durch Erhitzen des isäthionsauren Ammoniums; viel leichter und sicherer aber durch Erhitzen von chloräthylsulfonsaurem Silber mit concentrirtem wässerigem Ammoniak auf 100°:

$$C_2H_4\begin{cases}Cl\\SO_3Ag\end{cases} + NH_3 = C_2H_4\begin{cases}NH_2\\SO_3H\end{cases} + AgCl$$

Chloräthylsulfonsaures Silber Taurin

Die ergiebigste Darstellungsweise des Taurins ist, Ochsengalle so lange faulen zu lassen, bis Essigsäure starke Niederschläge giebt, dann mit Essigsäure auszufällen, das Filtrat im Wasserbade zur Trockne zu bringen, und den Rückstand mit starkem Alkohol zu behandeln, der das Taurin ungelöst lässt.

Aethylendisulfonsäure.

Aethylendisulfonsäure. Disulfätholsäure: $C_2\ H_4\ 2\ (S\ O_3\ H)$. Schwierig krystallisirbare, in Wasser leicht lösliche, stark sauer schmeckende und reagirende Masse. Starke zweibasische Säure, mit Basen gut krystallisirende Salze liefernd. Das Barytsalz krystallisirt in sechsseitigen Prismen, und lässt sich aus verdünnter kochender Salpetersäure unzersetzt umkrystallisiren.

Man erhält diese Säure auf mehrfache Weise, so bei der Oxydation des Aethylenmercaptans mit concentrirter Salpetersäure, bei der Behandlung von Propionamid oder Propionnitril mit rauchender Schwefelsäure, synthetisch endlich beim Erhitzen von Aethylenbromid mit einer concentrirten Lösung von neutralem schwefligsaurem Natrium:

$$C_2H_4Br_2 + 2\,(NaSO_3Na) = C_2H_4\begin{cases}SO_3Na\\SO_3Na\end{cases} + 2\,NaBr$$

Aethylenbromid Aethylendisulfonsaures Natrium

Chlor- und Bromsubstitutionsderivate der Aethylenverbindungen.

Dieselben sind sehr zahlreich, aber ohne hervorragendes Interesse. In dem Aethylenchloride und Bromide lassen sich successive sämmtliche Wasserstoffatome durch Chlor oder Brom ersetzen. Am Genauesten studirt sind die Chlorsubstitutionsderivate des Aethylenchlorids. Dieselben sind in ihren ersten Gliedern isomer mit den Chlorsubstitutionsderivaten des Chloräthyls, aber nicht identisch damit. Beim Kochen mit weingeistiger Kalilösung tritt 1 Mol. Salzsäure aus und es entstehen wasserstoffärmere Derivate:

$$C_2H_4Cl_2 - HCl = C_2H_3Cl$$
$$C_2H_3Cl_3 - HCl = C_2H_2Cl_2$$
$$C_2H_2Cl_4 - HCl = C_2H\ Cl_3$$
$$C_2H\ Cl_5 - HCl = C_2\ \ Cl_4 = \text{Kohlenchlorid}$$
$$C_2\ \ Cl_6 \qquad\qquad C_2\ \ Cl_6 = \text{Kohlensesquichlorid}$$

Propylenreihe.

Radical Propylen: C_3H_6''.

Während die Theorie der chemischen Structur bei dem Kohlenwasserstoff C_2H_4 zwei Isomerien voraussieht, wie S. 233 gezeigt wurde, sind für den ungesättigten Kohlenwasserstoff C_3H_6 bereits vier Fälle der chemischen Structur möglich, welche nachstehende Formeln erläutern:

I.	II.	III.	IV.
$CH_2.$	CH_3	$CH_2.$	CH_3
CH_2	CH_2	$CH.$	$C..$
$CH_2.$	$CH..$	CH_3	CH_3

Vorläufig ist nur ein Propylen bekannt, dessen chemische Structur der Formel III. entspricht.

Freies Propylen. Propylengas: C_3H_6 = $CH_2. - CH. - CH_3$ oder $CH_2 = CH - CH_3$

Farbloses, dem ölbildenden Gase ähnliches, süsslich schmeckendes und erstickend riechendes Gas von 1·498 specifischem Gewicht, welches sich durch starken Druck zu einer Flüssigkeit verdichten lässt. Wird von Wasser schwierig, leicht aber von Alkohol und Eisessig absorbirt, ebenso von rauchender und concentrirter Schwefelsäure. Die mit Wasser verdünnte Lösung des Propylengases in Schwefelsäure giebt eine Sulfonsäure, welche bei der Destillation mit Wasser Isopropylalkohol liefert. Bei längerem Erhitzen mit Salzsäure auf 400° C. geht es in Isopropylchlorid: C_3H_7Cl, über: $C_3H_6 + HCl = C_3H_7Cl$; mit Jodwasserstoff behandelt, liefert es Isopropyljodid. Bei der Oxydation mit übermangansaurem Kalium liefert es Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure und Malonsäure. Durch Chromsäure oxydirt: Aceton, Essigsäure und Propionsäure. Propylen.

Das Propylengas bildet sich auf mannigfache Weise: so bei der Destillation der Valeriansäure und anderer flüchtiger Säuren dieser homologen Reihe mit Natronkalk, bei der Zersetzung des Glycerins durch Jodphosphor (s. unten), bei der Behandlung des Allyljodides mit Salzsäure und Zink oder Quecksilber; am Leichtesten bei der Behandlung von Isopropyljodid mit alkoholischer Kalilauge: $C_3H_7J - HJ = C_3H_6$, ebenso aber auch neben anderen Kohlenwasserstoffen der Reihe bei der trockenen Destillation der Steinkohlen (daher sein Vorkommen im Leuchtgase), und zahlreicher organischer Körper mit oder ohne Kalk. Bildungsweisen.

Von den Verbindungen des Propylens, die übrigens theilweise sehr unvollkommen studirt sind, erwähnen wir folgende:

Propylenchlorid: $C_3H_6Cl_2$, farblose, bei 93° bis 98° siedende, ölige Flüssigkeit von 1·151 specif. Gew. Wird durch alkoholische Kalilösung in Monochlorpropylen, C_3H_5Cl, verwandelt. Durch Einwirkung von Chlor können im Propylenchlorid sämmtliche Wasserstoffatome durch Chlor ersetzt werden. Propylenchlorid.

Propylenbromid: $C_3H_6Br_2$. Farblose, bei 142° siedende Flüssigkeit, welche durch alkoholische Kalilösung in Monobrompropylen, C_3H_5Br, übergeht. Mit unterchloriger Säure und Quecksilberoxyd behandelt, liefert Propylenbromid.

letzteres Monochloraceton: $\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$. Mit essigsaurem Silberoxyd destillirt liefert das Propylenbromid:

Essigsaures Propylen.

Essigsaures Propylen: $\left.\begin{matrix} C_3H_6'' \\ (C_2H_3O')_2 \end{matrix}\right\} O_2$, eine bei etwa 186° siedende neutrale, ätherartig riechende Flüssigkeit von 1·109 specif. Gewicht bei 0°, in Wasser unlöslich. Liefert bei der Destillation mit Kalihydrat:

Propylenalkohol.

Propylenalkohol. Propylglycol: $\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$, als eine farblose, dickliche Flüssigkeit von 1·051 specif. Gewicht bei 0°, und 188° bis 189° Siedepunkt. Mit Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen mischbar. Geht bei vorsichtiger Oxydation in Aethylidenmilchsäure, $C_3H_6O_3$, über:

Liefert bei der Oxydation Aethylidenmilchsäure.

$$\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + 2O = \begin{matrix} COOH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + H_2O$$

Propylenalkohol • Aethylidenmilchsäure

liefert aber bei fortgesetzter Oxydation nicht die nach Analogie des Aethylenalkohols zu erwartende Malonsäure, $C_3H_6O_4$ (s. diese), sondern Glycolsäure und Oxalsäure. Dieses Verhalten findet in obiger Structurformel seine Erklärung. Der Propylenalkohol ist nach dieser Formel zur Hälfte ein primärer, zur Hälfte ein secundärer Alkohol. Er enthält die Gruppe CH_2OH, aber auch die für die secundären Alkohole charakteristische Atomgruppe CHOH. Nur erstere aber kann ohne tiefere Zersetzung die Carboxylgruppe liefern.

Behandelt man Propylenalkohol mit Salzsäure, so erhält man:

Propylenoxychlorid.

Propylenoxychlorid. Propylchlorhydrin: $C_3H_6\left\{\begin{matrix} Cl \\ OH \end{matrix}\right.$, eine neutrale, ätherartig riechende, bei 127° siedende Flüssigkeit. Mit Chromsäure oxydirt liefert es Monochloraceton. Mit Kali erhitzt, Chlorkalium und Propylenoxyd (Propylenäther): C_3H_6O, eine bei + 35° siedende, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Flüssigkeit. Verwandelt sich durch Wasserstoff *in statu nascendi* in Isopropylalkohol.

Weitere Derivate des Propylens.

Ausserdem sind noch dargestellt: **Propylenjodid:** $C_3H_6J_2$, **Propylensulfid,** und **Propylendisulfonsäure:** $C_3H_6\,2(SO_3H)$. Letztere erhält man durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Butyramid.

Theoretische Begründung der Structur des Propylens.

Die Propylenverbindungen bieten eine passende Gelegenheit dar, an ihrem Beispiele zu erläutern, von welchen Gesichtspunkten aus die moderne Chemie die Structur organischer Verbindungen festzustellen sucht. Wir wollen entwickeln, welche Gründe zu der von uns bereits anticipirten Formel des Propylens $\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$ führen: der dritten der theoretisch möglichen.

Unter der Voraussetzung, dass die Anlagerung von Atomen oder Atomgruppen an das Propylen naturgemäss an den ungesättigten Kohlenstoffatomen, oder was auf dasselbe hinauskommt, da erfolgen wird, wo im Momente der Einwirkung die doppelte Bindung der Kohlenstoffatome in die einfache übergeht, müssten Propylene der Formel I. und II. (S. 249) durch Anlagerung von H + OH normalen Propylalkohol liefern:

$$\begin{array}{lcl} CH_2. + H & & CH_3 \\ | & & | \\ CH_2 & = & CH_2 \\ | & & | \\ CH_2. + OH & & CH_2OH \end{array} \qquad \begin{array}{lcl} CH_3 & & CH_3 \\ | & & | \\ CH_2 & = & CH_2 \\ | & & | \\ CH.. + H + OH & & CH_2OH \end{array}$$

Man erhält aber aus Propylen selbst, sowie aus mehreren seiner Derivate, namentlich aus Propylenoxyd, Isopropylalkohol, demnach einen secundären Alkohol, der am mittleren Kohlenstoffatome die Gruppe CHOH enthält. Dadurch sind die Formeln I. und II. für das Propylen ausgeschlossen und es bleiben die Formeln III. und IV. übrig, welche beide Isopropylalkohol liefern können:

$$\begin{array}{lcl} CH_3. + H & & CH_3 \\ | & & | \\ CH. + OH & = & CHOH \\ | & & | \\ CH_3 & & CH_3 \end{array} \qquad \begin{array}{lcl} CH_3 & & CH_3 \\ | & & | \\ C.. + HOH & = & CHOH \\ | & & | \\ CH_3 & & CH_3 \end{array}$$

Propylenalkohol aber liefert bei vorsichtiger Oxydation Aethylidenmilchsäure, welche die Formel $\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHOH \\ | \\ COOH \end{array}$ besitzt und sonach die Gruppe Aethyliden: $\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH \end{array}$ enthält; demnach muss das Propylen diese Gruppe ebenfalls enthalten. Diese Gruppe aber enthält Propylen III., aber nicht Propylen IV. Endlich kann man aus Propylenoxychlorid und aus Monobrompropylen: C_3H_5Br, Monochloraceton erhalten, was ebenfalls entschieden für die Formel III. spricht:

$$\begin{array}{lcl} CH_2Cl & & CH_2Cl \\ | & & | \\ CHOH + O & = & CO \quad + \quad H_2O \\ | & & | \\ CH_3 & & CH_3 \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH_2Br \\ | \\ CHBr \\ | \\ CH_3 \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ CBr \\ | \\ CH_3 \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

Propylenoxychlorid — Monochloraceton — Propylenbromid — Monobrompropylen — Monochloraceton

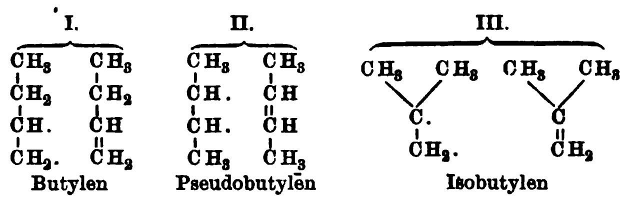
Bei der Einwirkung von Allylbromid (s. w. unten) auf Bromwasserstoff soll neben dem gewöhnlichen Propylenbromid das Bromid eines Propylens der Formel I., $\begin{array}{l} CH_2. \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2. \end{array}$ entstehen, und dieses mit essigsaurem Silber einen Aether liefern, der mit Kali destillirt, den normalen Propylenalkohol, $\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2OH \end{array}$, als eine bei 212⁰ siedende, dickliche, süss schmeckende Flüssigkeit geben würde.

Normaler Propylenalkohol.

Butylenreihe.

Radical Butylen: C_4H_8''.

Theoretisch möglich sind zahlreiche isomere Kohlenwasserstoffe dieser Formel. Bekannt sind vier, ihrer Structur nach aber nur die drei folgenden:



Butylen.

Butylen der Formel I. ist eine farblose, zwischen + 4° und + 8° siedende Flüssigkeit. Verbindet sich mit Brom direct zu Butylenbromid, mit Jodwasserstoff zu secundärem Butyljodid (vergl. S. 129). Durch unterchlorige Säure wird es in Butylenoxychlorid, $C_4H_8\begin{cases}Cl\\OH\end{cases}$, verwandelt, welches durch Wasserstoff *in statu nascendi* in secundären Butylalkohol übergeht.

Wird durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Allyl- und Methyljodid erhalten, scheint sich aber auch sonst noch auf mehrfache Weise bilden zu können, so namentlich bei der trockenen Destillation der Steinkohlen.

Pseudobutylen.

Pseudobutylen der Formel II. entsprechend, ist eine bei + 3° siedende, in der Kälte krystallinisch erstarrende Flüssigkeit. Verbindet sich mit Jodwasserstoff ebenfalls zu secundärem Butyljodid, und wird durch Einwirkung von alkoholischer Kalilösung auf secundäres Butyljodid, sowie durch Erhitzen von secundärem Butylalkohol auf 250° erhalten.

Isobutylen.

Isobutylen der Formel III. entsprechend ist eine bei — 7° siedende, unangenehm dem Leuchtgas ähnlich riechende Flüssigkeit, welche durch Jodwasserstoff in tertiäres Butyljodid (vergl. S. 130) übergeht. Von Schwefelsäure wird sein Dampf unter Bildung einer Sulfonsäure absorbirt, die bei der Destillation tertiären Butylalkohol liefert (vergl. S. 130). Dieser Kohlenwasserstoff entsteht bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf die Jodide des Isobutylalkohols und des tertiären Butylalkohols, bei der Zersetzung des gewöhnlichen Amylalkohols in der Rothgluth, und bei der Elektrolyse des gewöhnlichen valeriansauren Kaliums. Sein Bromid liefert mit essigsaurem Silber essigsaures Isobutylen, und dieses mit Kali destillirt:

Isobutylenalkohol: **(Butylglycol)** $C_4H_{10}O_2 = \begin{matrix} CH_3 \quad CH_3 \\ \diagdown\;\diagup \\ COH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix}$

Isobutylenalkohol.

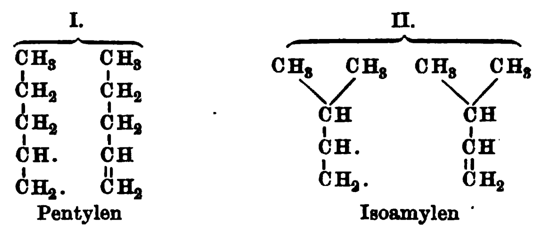
als eine farblose, dickliche, geruchlose Flüssigkeit von zugleich süssem und aromatischem Geschmack. Siedet bei 183° C. und ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich.

Concentrirte Salpetersäure führt den Butylenalkohol in Oxalsäure über, verdünnte in Alphaoxyisobuttersäure (vergl. weiter unten).

Amylenreihe.

Radical Amylen: C_5H_{10}''.

Es sind zwei Kohlenwasserstoffe dieser Formel bekannt, welche als Pentylen und Isoamylen bezeichnet werden:



Einige andere isomere Kohlenwasserstoffe sind ihrer Constitution nach vorläufig unbekannt.

Pentylen. Aethylallyl, der Formel I. entsprechend, ist ein farbloses, bei 37⁰ siedendes Liquidum, welches sich mit Brom direct zu Pentylenbromid: $C_5H_{10}Br_2$, mit Jodwasserstoff zu Isoamyljodid (vergl. S. 134) verbindet. Wird synthetisch durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Jodäthyl dargestellt, bildet sich aber auch beim Erhitzen von normalem Amyljodid mit weingeistiger Kalilösung. Pentylen.

Isoamylen, der Formel II. entsprechend, ist eine farblose bei + 35⁰ siedende Flüssigkeit von aromatischem, zugleich aber etwas unangenehmem Geruch von 0·660 specif. Gewicht bei 0⁰. Verwandelt sich beim Schütteln mit mässig concentrirter Schwefelsäure in polymere Verbindungen. Bildet sich bei der Destillation von Gährungsamylalkohol mit Chlorzink neben mehreren, dem Amylen polymeren weit weniger flüchtigen Kohlenwasserstoffen: $C_{10}H_{20}$ (Paramylen, Diamylen), $C_{15}H_{30}$ (Triamylen), $C_{20}H_{40}$ (Tetramylen, Metamylen). Isoamylen.

Mit Brom liefert Isoamylen direct Isoamylenbromid: $C_5H_{10}Br_2$, eine bei 175⁰ siedende Flüssigkeit. Diese mit Silberacetat erwärmt, giebt essigsaures Isoamylen, $\left.\begin{matrix}C_5H_{10}''\\(C_2H_3O')_2\end{matrix}\right\}O_2$, welches mit Kali destillirt

Isoamylenalkohol (Amylglycol): $C_5H_{12}O_2 =$

```
CH3  CH3
  \  /
   CH
   |
   CHOH
   ||
   CH2OH
```

liefert.

Farblose, syrupdicke, bitter schmeckende Flüssigkeit von 0·987 specif. Gewicht bei 0⁰, bei 177⁰ siedend. In Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen löslich. Ist wie der Propylen- und Butylenalkohol ein halb primärer und halb secundärer Alkohol; wird aber bei der Oxydation Isoamylenalkohol.

sofort tiefgreifender zersetzt, und liefert nur Oxalsäure. Dieser Alkohol soll sich auch durch directe Vereinigung von Isoamylen und Wasserstoffsuperoxyd bilden.

Von den höheren S. 228 verzeichneten Kohlenwasserstoffen kennt man die Structur nicht, die Eigenschaften wenig. Von Derivaten derselben erwähnen wir:

Hexylen-alkohol.

Hexylenalkohol: $C_6H_{12}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$, aus Hexylenbromid dargestellt, eine farblose, mit Wasser mischbare Flüssigkeit von 0·967 specif. Gewicht und 177° Siedepunkt. Damit isomer ist das bei 212° siedende Diallylhydrat.

Octylen-alkohol.

Octylenalkohol: $C_8H_{16}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$, aus Octylenbromid dargestellt, eine mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit von 0·932 specif. Gewicht und 235 bis 240° Siedepunkt.

II. Den zweiwerthigen Alkoholen der Formel $C_nH_{2n+2}O_2$ entsprechende Säuren.

A. Zweiwerthige einbasische Säuren der Formel $C_nH_{2n}O_3$.

Milchsäurereihe.

Allgemeine Betrachtungen.

Die Säuren, die wir bis nun kennen lernten, sind einwerthig und einbasisch, d. h. sie enthalten nur ein auf dem Wege der Salzbildung durch Metalle oder metallähnliche Körper, wie Ammonium- oder Alkoholradicale vertretbares Wasserstoffatom. Dieses Wasserstoffatom gehört einem Wasserreste OH an, welcher mit dem Radical der Kohlensäure CO direct verbunden, mit dem Kohlenstoffkern nur in indirecter Bindung steht. Diese Säuren sind daher, als die Gruppe Carboxyl COOH nur einmal enthaltend, Monocarbonsäuren, daher einbasisch und, da sie ein weiteres Hydroxyl ausser dem mit dem Carbonyl verbundenen nicht enthalten, zugleich einwerthig.

Anders verhält es sich mit den nun zu betrachtenden Säuren. Diese enthalten zwei extraradicale Wasserstoffatome, oder was dasselbe ist, zwei Hydroxyle, von denen eines der Carboxylgruppe COOH angehört, während das andere mit dem Kohlenstoffkerne direct verbunden ist. Dieses letztere, mit einem Kohlenwasserstoffe oder Alkoholreste verbundene Hydroxyl verhält sich wie das eines Alkohols; sein Wasserstoff lässt sich auf dem gewöhnlichen Wege der Salzbildung nicht durch Metalle ersetzen, wohl aber lässt es sich sehr leicht durch jene Elemente oder Atomgruppen substituiren, welche den extraradicalen Wasserstoff der Alkohole vertreten können; so durch die stark positiven Alkalimetalle, namentlich aber durch einwerthige Alkohol- und Säureradicale. Diese Säuren verhalten sich demnach zur Hälfte als Alkohole, zur Hälfte als Säuren. Es sind

zweiwerthige Monocarbonsäuren. Dieses Verhältniss lassen die aufgelösten Formeln zweier dieser Säuren auf einen Blick übersehen:

$$\begin{array}{ccc} \begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ COOH \end{array} & \quad & \begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{array} \\ \text{Glycolsäure} & & \text{Milchsäure} \end{array}$$

Zu den Säuren der Formel $C_nH_{2n}O_2$: den fetten Säuren, stehen die Säuren unserer Reihe bezüglich ihrer empirischen Formeln in einem sehr nahen Verhältnisse; sie enthalten für eine gleiche Anzahl von Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen ein Atom Sauerstoff mehr wie die ersteren. Sie lassen sich als fette Säuren betrachten, in welchen 1 Atom intraradicalen Wasserstoffs durch OH ersetzt ist, mit welcher Auffassung Bildungs- und Umsetzungsweisen der Säuren vollkommen im Einklange stehen. Man bezeichnet dieselben daher auch wohl als Oxysäuren der fetten Säuren.

Die empirischen Formeln der hierher gehörigen eine (empirische) homologe Reihe bildenden Säuren sind nachstehende:

Glycolsäure	$= C_2H_4O_3$
Milchsäuren	$= C_3H_6O_3$
Oxybuttersäuren	$= C_4H_8O_3$
Oxyvaleriansäuren	$= C_5H_{10}O_3$
Oxycapronsäuren	$= C_6H_{12}O_3$

Isomerien sind in dieser Säurereihe ebenso viele theoretisch möglich, als isomere Monochlor- und Monobromsubstitutionsderivate der fetten Säuren möglich sind. Mehrere davon sind nachgewiesen.

Eigenschaften. Die hierher gehörigen Säuren sind meist flüssig und nicht, oder nur schwierig zur Krystallisation zu bringen; es sind starke Säuren von stark saurer Reaction und saurem Geschmacke, treiben die Kohlensäure aus ihren Salzen aus und werden beim Erhitzen, wobei sie zum Theil schon durch einfachen Austritt von 1 Mol. Wasser in ihre Anhydride übergehen, zersetzt. Sie sind demnach nicht destillirbar.

Derivate. Die Derivate dieser Säuren sind jenen der bisher abgehandelten Säuren analog, allein, wie es die Zweiwerthigkeit dieser Säuren bedingt, zahlreicher. Wird in den Säuren der Wasserstoff der Carboxylgruppe durch Metalle oder durch einwerthige Alkoholradicale ersetzt, so resultiren die normalen Salze und normalen zusammengesetzten Aether. Z. B.:

$$C_2H_4\begin{cases}OH\\COONa\end{cases} \qquad C_2H_4\begin{cases}OH\\COOC_2H_5\end{cases}$$

Milchsaures Natrium — Milchsäure-Aethyläther

Allein diese Säuren enthalten noch ein weiteres Hydroxyl, dessen Wasserstoff ebenfalls durch stark positive Metalle (ähnlich wie der Wasserstoff der Alkohole in den Methylaten, Aethylaten), ganz besonders leicht aber durch Alkohol- und Säureradicale ersetzbar ist. Hieraus ergeben sich diesen Säuren eigenthümliche Derivate, nämlich:

1. **Anomale, sogenannte überbasische Salze**, d. h. solche, in welchen auch der alkoholische Wasserstoff der Säuren durch Metalle ersetzt ist. Diese Salze sind sehr unbeständig, nur mit stark positiven Metallen darstellbar, und reagiren stark alkalisch.

2. **Aethersäuren**, in welchen nicht der der Carboxylgruppe angehörige, sondern der alkoholische Wasserstoff durch Alkoholradicale vertreten ist. Da derartige Verbindungen die Carboxylgruppe noch unversehrt enthalten, so sind sie wahre einbasische Säuren, und liefern auf dem Wege der Salzbildung Salze durch Vertretung des der Carboxylgruppe angehörigen Wasserstoffs; durch Einwirkung von Alkoholen zusammengesetzte Aether, welche das Alkoholradical zweimal enthalten.

3. Derivate, in welchen der alkoholische Wasserstoff durch einwerthige Säureradicale ersetzt ist: **gemischte Säuren**. Sie sind, da sie die Carboxylgruppe noch enthalten, einbasische Säuren. Als Beispiele für alle diese Derivate führen wir nachstehende an:

$$C_2H_4\begin{cases}ONa\\COONa\end{cases}$$
Ueberbasisch milchsaures Natrium

$$C_2H_4\begin{cases}OC_2H_5\\COOH\end{cases}$$
Aethylmilchsäure

$$C_2H_4\begin{cases}OC_2H_5\\COONa\end{cases}$$
Aethylmilchsaures Natrium

$$C_2H_4\begin{cases}OC_2H_5\\COOC_2H_5\end{cases}$$
Aethylmilchsäure-Aethyläther

$$C_2H_4\begin{cases}OC_2H_3O\\COOH\end{cases}$$
Acetomilchsäure

$$C_2H_4\begin{cases}OC_2H_3O\\COONa\end{cases}$$
Acetomilchsaures Natrium

$$C_2H_4\begin{cases}OC_2H_3O\\COOC_2H_5\end{cases}$$
Acetomilchsäureäthyläther

Sind in den zusammengesetzten Aethern der Aethersäuren, die Alkoholradicale, welche die beiden Wasserstoffatome ersetzen, verschiedene, so ergeben sich natürlich weitere Derivate.

Die Säuren der Milchsäurereihe liefern in ganz analoger Weise wie die einwerthigen einbasischen Säuren, **Chloride, Amide, Sulfonsäuren** etc. Bei den **Amiden** aber macht sich die Zweiwerthigkeit dieser Säuren wieder geltend. Der Ammoniakrest kann nämlich an den Kohlenstoffkern direct angelagert sein, oder was dasselbe ist, den alkoholischen Wasserrest ersetzen, oder er kann nur indirect mit dem Kohlenstoffkern in Verbindung stehen, und an die Stelle des mit dem Carbonyl verbundenen Hydroxyls getreten sein. Z. B.:

I.	II.
CH_2NH_2	CH_2OH
$COOH$	$CONH_2$

Amide der ersteren Art sind **identisch mit den Amidosäuren der fetten Säuren**. In der That ist die Formel I. die der Amidoessigsäure. Amide der zweiten Art sind **wahre** Amide (II. Glycolamid). Die

Amidosäuren enthalten noch die unversehrte Carboxylgruppe und können daher mit Metallen Salze bilden, eine Eigenschaft, die den wahren Amiden abgeht, weil sie nicht mehr den auf dem Wege der Salzbildung vertretbaren Carboxylwasserstoff enthalten.

Die Anhydride der Säuren der Milchsäurereihe sind zum Theil bekannt. Ihre Constitution und Bildungsweise sind aber wesentlich abweichend von jenen der einwerthigen einbasischen Säuren. Die Anhydride der letzteren entstehen, indem der extraradicale Wasserstoff der Säuren durch dasselbe Säureradical ersetzt wird, welches sie bereits enthalten, sie entstehen demnach durch Verankerung zweier Säurereste durch ein zweiwerthiges Sauerstoffatom (vergl. S. 147), z. B.:

$$\begin{matrix} CH_3CO \\ | \\ CH_3CO \end{matrix} > O$$

Essigsäureanhydrid

Die Anhydride der Säuren der Milchsäurereihe dagegen entstehen aus den Säuren durch Austritt eines Moleküls Wasser, z. B.:

$$\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ COOH \end{matrix} - H_2O = \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CO \end{matrix} > O$$

Glycolsäure Milchsäureanhydrid

Bildungsweisen. Die theoretisch wichtigeren Bildungsweisen dieser Säuren sind folgende:

1. Vorsichtig geleitete Oxydation der entsprechenden zweiwerthigen Alkohole, z. B.:

$$\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} + 2O = \begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ COOH \end{matrix} + H_2O$$

Aethylenalkohol Glycolsäure

2. Erhitzen der einfach gechlorten oder gebromten fetten Säuren in wässeriger Lösung für sich, oder mit den Hydraten der Alkalien, wobei unter Austritt von Salzsäure oder Chlormetall (oder Brom in gleicher Verbindung) die Oxysäure mit gleichem Kohlenstoffgehalt entsteht. Z. B.:

$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ COOH \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ COOH \end{matrix} + HCl$$

Monochloressigsäure Glycolsäure

Der Vorgang besteht demnach einfach in dem Austausch von Cl und OH, und es erscheinen nach diesem Bildungsmodus diese Säuren als fette Säuren, in welchen ein Atom Wasserstoff des Alkoholrestes durch OH ersetzt ist.

3. Einwirkung von Alkalien auf die Oxycyanide der zweiwerthigen Alkohole, wobei sich die Cyangruppe CN unter Austritt des Stickstoffs als Ammoniak, und Eintritt von O + OH in die Carboxylgruppe verwandelt. Z. B.:

$$C_2H_4\begin{cases}OH\\CN\end{cases} + 2H_2O = C_2H_4\begin{cases}OH\\COOH\end{cases} + NH_3$$

Aethylenoxycyanid Milchsäure

4. Behandlung der Aldehyde der fetten Säuren mit Cyanwasserstoff und Salzsäure, wobei der Stickstoff des Cyans als Chlorammonium austritt, und der Kohlenstoff in die Carboxylgruppe verwandelt wird:

$$\begin{matrix}CH_3\\|\\CHO\end{matrix} + CNH + 2H_2O + HCl = \begin{matrix}CH_3\\|\\CHOH\\|\\COOH\end{matrix} + NH_4Cl$$

Aethylaldehyd Cyanwasserstoff Aethylidenmilchsäure

Wie man sieht, wird in den beiden letzten Fällen nicht die Säure mit dem gleichen Kohlenstoffgehalt, sondern die nächst kohlenstoffreichere erzeugt.

Von den **Umsetzungen** dieser Säuren sind nachstehende besonders charakteristisch. Zersetzungen.

1. Die Säuren der Milchsäurereihe lassen sich durch Ersatz von OH durch H, mithin durch Reduction in die fetten Säuren mit gleichem Kohlenstoffgehalt zurückverwandeln:

$$C_2H_4\begin{cases}OH\\COOH\end{cases} + 2H = \begin{matrix}C_2H_5\\|\\COOH\end{matrix} + H_2O$$

Milchsäure Propionsäure

2. Diejenigen dieser Säuren, welche aus **primären** zweiwerthigen Alkoholen, d. h. solchen, welche die für primäre Alkohole charakteristische Gruppe CH_2OH **zweimal** enthalten, entstanden sind, gehen durch weitere Oxydation in die entsprechende zweiwerthige Dicarbonsäure über, z. B.:

$$\begin{matrix}CH_2OH\\|\\CH_2OH\end{matrix} \qquad \begin{matrix}CH_2OH\\|\\COOH\end{matrix} \qquad \begin{matrix}COOH\\|\\COOH\end{matrix}$$

Aethylenalkohol Glycolsäure Oxalsäure

Solche Säuren aber, welche **nicht** aus **primären** zweiwerthigen Alkoholen entstanden sind, liefern bei weiterer Oxydation einfacher constituirte Säuren, z. B.:

$$\begin{matrix}CH_3\\|\\CHOH\\|\\CH_2OH\end{matrix} + 2O = \begin{matrix}CH_3\\|\\CHOH\\|\\COOH\end{matrix} + H_2O$$

Propylenalkohol Aethylidenmilchsäure

$$\begin{matrix}CH_3\\|\\CHOH\\|\\COOH\end{matrix} + O = \begin{matrix}CH_3\\|\\COOH\end{matrix} + CH_2O_2$$

Aethylidenmilchsäure Essigsäure Ameisensäure

Glycolsäure. Oxyessigsäure.

$C_2H_4O_3$.

$$CH_2\begin{cases}OH\\COOH\end{cases} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{c}CH_2OH\\|\\COOH\end{array}$$

Glycolsäure.

Farblose, strahlige, an feuchter Luft zerfliessliche Krystallmasse, oder syrupähnliche, stark saure Flüssigkeit, welche sich mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischt, und mit keinem Metallsalze einen Niederschlag giebt. Durch die Gegenwart gewisser Beimengungen scheint die Glycolsäure ihre Krystallisirbarkeit einzubüssen. Im syrupartigen Zustande hat sie die grösste Aehnlichkeit mit der ihr homologen Milchsäure. Erhitzt man die Glycolsäure auf 100° C., so destillirt sie zum Theil unverändert über. Bei stärkerem Erhitzen verwandelt sie sich zum Theil in Glycolid (Glycolsäureanhydrid).

Die glycolsauren Salze sind alle krystallisirbar und leicht löslich. Der glycolsaure Kalk ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich, und scheidet sich beim Erkalten heisser Lösungen in feinen, sternförmig gruppirten Nadeln aus. — Das Silbersalz ist ein krystallinischer, in heissem Wasser unter theilweiser Reduction löslicher Niederschlag.

Vorkommen, Bildung und Darstellung.

Vorkommen, Bildung und Darstellung. Die Glycolsäure ist als Bestandtheil des unreifen Traubensaftes, und des Saftes der canadischen Rebe (*Ampelopsis hederacea*) nachgewiesen; sie bildet sich auf mehrfache Weise, so vor Allem durch vorsichtig geleitete Oxydation des Aethylenalkohols (vergl. S. 236), bei der Behandlung des Glycins mit salpetriger Säure (vergl. S. 207), beim Kochen der wässerigen Lösungen der Monochlor- oder Monobromessigsäure und ihrer Alkalisalze (vergl. S. 159), endlich beim Kochen von Glycolsäureanhydrid mit Wasser.

Darstellung.

Die bequemste Darstellungsweise, welche krystallisirbare Glycolsäure liefert, ist folgende. Man vermischt 500 Thle. Alkohol von 90 Proc. mit 440 Thln. Salpetersäure von 1·33 specif. Gewicht und lässt die Mischung bei mittlerer Temperatur stehen, bis keine Gasentwickelung mehr stattfindet. Dann dampft man bei möglichst mässiger Wärme, und in kleinen Parthien bis zur Syrupconsistenz ein, löst den syrupartigen Rückstand in Wasser, sättigt mit Kreide, und kocht den ausgeschiedenen glycolsauren Kalk, der ausserdem noch glyoxalsauren Kalk und Glyoxal enthält, mit Kalkmilch, wobei die beiden letzteren in oxalsauren Kalk verwandelt werden. Aus dem heissen Filtrat scheidet sich nach Entfernung des überschüssigen Kalks mit Kohlensäure, der glycolsaure Kalk rein aus. Er wird in das Bleisalz verwandelt und dieses durch Schwefelsäure zerlegt.

Glycolid.

Glycolsäureanhydrid (Glycolid): $\begin{array}{c}CH_2\\|\\CO\end{array}\!\!>O$ oder $C_2H_2O''\}O$. Weisses, fast geschmackloses, in kaltem Wasser unlösliches, in kochendem wenig lös-

liches Pulver, welches bei 180° C. schmilzt. Geht bei längerer Berührung mit Wasser in Glycolsäure über: $C_2H_2O_2 + H_2O = C_2H_4O_3$. Das Glycolsäureanhydrid erhält man am leichtesten aus der Tartronsäure (s. Weinsäure), indem man dieselbe auf 180° C. erhitzt, wobei Kohlensäure entweicht, und das Glycolid als eine glasige Masse zurückbleibt. Es bildet sich übrigens auch Glycolid beim Erhitzen der Glycolsäure, sowie wenn man trockenes monochloressigsaures Kalium auf 120° C. erwärmt.

Behandelt man Monochloressigsäure mit Natriummethylat, -äthylat, -amylat oder -acetat, so erhält man Methyl-Aethyl-Amyl und Acetylglycolsäure, Verbindungen, deren Structur die folgenden Formeln erläutern:

$CH_2\begin{cases}OCH_3\\COOH\end{cases}$	$CH_2\begin{cases}OC_2H_5\\COOH\end{cases}$	$CH_2\begin{cases}OC_5H_{11}\\COOH\end{cases}$	$CH_2\begin{cases}O.C_2H_3O\\COOH\end{cases}$
Methyl-glycolsäure	Aethyl-glycolsäure	Amyl-glycolsäure	Acetyl-glycolsäure

Alle diese Verbindungen sind Säuren, weil die Carboxylgruppe noch vorhanden ist.

Glycolamid: $\begin{matrix}CH_2OH\\|\\CONH_2\end{matrix}$. Diese Verbindung ist der Amidoessigsäure isomer, unterscheidet sich aber von dieser dadurch, dass bei letzterer die Amidgruppe direct an den Kohlenstoffkern gelagert ist (vergl. S. 207), und demnach die Carboxylgruppe noch unversehrt vorhanden ist. Daher die Fähigkeit der Amidoessigsäure, mit Metallen Salze zu liefern, welche dem Glycolamide abgeht. Glycolamid.

Farblose, in Wasser leicht, in Weingeist schwierig lösliche Krystalle von etwas süssem Geschmack. Die Lösungen reagiren schwach sauer. Geht beim Erwärmen mit Kali unter Ammoniakentwickelung in glycolsaures Kalium über, und verbindet sich mit Säuren zu leicht zersetzbaren Salzen.

Bildet sich durch directe Vereinigung von Glycolsäureanhydrid und Ammoniak, beim Erhitzen des tartronsauren Ammoniaks, endlich bei der Zersetzung des Glycolsäureäthyläthers mittelst Ammoniak.

Auch ein dem Aethylglycin isomeres Aethylglycolamid ist durch Behandlung von Glycolsäure-Aether mit Aethylamin dargestellt. Es ist eine syrupartige Substanz, die beim Kochen mit starken Basen in Glycolsäure und Aethylamin übergeht. Es verbindet sich mit Säuren, aber nicht mit Metallen. Aethylglycolamid.

$$\textbf{Diglycolsäure: } C_4H_6O_5 = \begin{matrix}COOH\\|\\CH_2\\CH_2\\|\\COOH\end{matrix}\!\!>O$$

Diese, wie obige Formel zeigt, zweibasische Säure bildet sich bei der Oxydation des Diäthylenalkohols (vergl. S. 244) mit Platinmohr oder Salpetersäure nach der Gleichung: Diglycolsäure.

$$\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2 \\ CH_2 \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} \!\!>\! O + 4O = \begin{matrix} COOH \\ | \\ CH_2 \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix} \!\!>\! O + 2H_2O$$

Diäthylenalkohol — Diglycolsäure

Dicke rhombische Prismen, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Aus den Lösungen mit 1 Mol. Krystallwasser krystallisirend, welches schon beim Liegen der Krystalle an der Luft, rascher beim Erwärmen entweicht. Schmilzt bei 148° und wird in höherer Temperatur zersetzt. Mit Kalihydrat geschmolzen geht sie unter Entwickelung von Wasserstoff wie die ihr isomere Aepfelsäure in Essigsäure und Oxalsäure über:

$$C_4H_6O_5 + H_2O = C_2H_4O_2 + C_2H_2O_4 + 2H$$

Diglycolsäure — Essigsäure — Oxalsäure

Bildet mit Metallen zwei Reihen von Salzen, saure und neutrale, die in Wasser meist schwer löslich sind. Das saure Kaliumsalz hat grosse Aehnlichkeit mit dem Weinstein.

Ausser durch Oxydation des Diäthylenalkohols erhält man Diglycolsäure auch beim Kochen von Monochloressigsäure mit Kalkmilch:

$$2(C_2H_3ClO_2) + CaO = CaCl_2 + C_4H_6O_5$$

2 Mol. Monochloressigsäure — Diglycolsäure

Diglycoläthylensäure: $C_6H_{10}O_6 = \begin{matrix} COOH \\ | \\ CH_2 \\ C_2H_4 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix}$ (mit $>O$, $>O$), entsteht bei der Oxydation des Triäthylenalkohols (vergl. S. 245). Sie ist syrupartig, zweibasisch, und liefert zum Theil krystallisirbare Salze.

Milchsäuren.

Syn. Oxypropionsäuren.

$C_3H_6O_3$.

Milch-säuren. Die Theorie sieht die Möglichkeit zweier Oxysäuren dieser Formel voraus; in der einen kann man das Säureradical $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CHCO \end{matrix}$ (Aethylidencarbonyl), in der anderen das Radical $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2CO \end{matrix}$ (Aethylencarbonyl) annehmen. Beide Säuren sind bekannt.

1. Aethylidenmilchsäure. Gährungsmilchsäure = $\begin{matrix} HO & COOH \\ \multicolumn{2}{c}{\diagdown\diagup} \\ \multicolumn{2}{c}{CH} \\ \multicolumn{2}{c}{|} \\ \multicolumn{2}{c}{CH_3} \end{matrix}$

Farb- und geruchlose, syrupähnliche Flüssigkeit, die unter keinen Verhältnissen zum Erstarren zu bringen ist, und einen stark und rein sauren Geschmack besitzt, von 1·215 specif. Gewicht. Ist in allen Verhältnissen in Wasser, Alkohol und Aether löslich, und zieht aus der Luft Wasser an. Bei dem Erhitzen ihrer wässerigen Lösung verflüchtigt sich ein Theil mit den Wasserdämpfen, aber das Meiste bleibt zurück, verliert Wasser und verwandelt sich in Lactid, d. h. Milchsäureanhydrid. Sie ist eine starke Säure und treibt Kohlensäure und andere flüchtige Säuren aus ihren Salzen aus. **Gährungsmilchsäure.**

Bei der Behandlung mit einem Gemenge von chromsaurem Kalium und Schwefelsäure liefert sie Essigsäure und Ameisensäure. Mit verdünnter Schwefelsäure längere Zeit auf 130° erhitzt, giebt sie Aldehyd und Ameisensäure, beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure wird sie zersetzt, wobei eine reichliche Menge reinen Kohlenoxydgases entweicht. Bei der trockenen Destillation liefert sie Lactid, Kohlensäure, Kohlenoxydgas und Aldehyd. Auch bei der Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure wird neben Kohlensäure viel Aldehyd gebildet. Durch gewisse Fermente, namentlich faulende thierische Stoffe, wird sie in Buttersäure, Kohlensäure und Wasserstoffgas zerlegt (vergl. S. 166). Durch Erhitzen mit Jodwasserstoff in zugeschmolzenen Röhren wird sie zu Propionsäure reducirt (vergl. S. 161), beim Erhitzen mit Bromwasserstoff geht sie in Alphabrompropionsäure (vergl. S. 163) über.

Vorkommen und Bildung. Die Gährungsmilchsäure ist die dem Propylenalkohol eigenthümliche intermediäre Säure, sie entsteht aus diesem durch Verlust von 2 At. H und Aufnahme von 1 At. Sauerstoff (vergl. S. 250). Sie ist ferner ein Gährungsproduct des Milchzuckers, einer in der Milch der Säugethiere vorkommenden Zuckerart, die unter der Einwirkung von Fermenten, namentlich des in der Milch vorkommenden Caseïns, wenn letzteres sich zu zersetzen beginnt, in Milchsäure übergeht. Hieraus erklärt sich das Sauerwerden der Milch, und in der That ist die in der sauren Milch enthaltene Säure Gährungsmilchsäure. Sie bildet sich aber auch aus den anderen Zuckerarten bei Gegenwart als Ferment wirkender thierischer Stoffe, und bei Behandlung derselben mit Alkalien in gelinder Wärme. Sie ist ausserdem in vielen anderen sauren gegohrenen Substanzen enthalten, so namentlich im Sauerkraut, in den sauren Gurken, im gegohrenen Runkelrübensafte, ferner im Magensafte und dem Darminhalte u. a. m. Man erhält sie ausserdem: **Vorkommen u. Bildung.** **Sauerwerden der Milch.**

1. Bei der Behandlung von Alphabrompropionsäure mit Alkalien in der Wärme:

$$\begin{matrix} CH_3 & & & & CH_3 & & \\ | & & & & | & & \\ CHBr & + & H_2O & = & CHOH & + & HBr \\ | & & & & | & & \\ COOH & & & & COOH & & \end{matrix}$$

Alphabrompropionsäure Gährungsmilchsäure

2. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidopropionsäure:

$$\begin{matrix} CH_3 & & & & CH_3 & & & & \\ | & & & & | & & & & \\ CHNH_2 & + & HNO_2 & = & CHOH & + & H_2O & + & 2N \\ | & & & & | & & & & \\ COOH & & & & COOH & & & & \end{matrix}$$

Amidopropionsäure Gährungsmilchsäure

3. Bei der Behandlung von Brenztraubensäure mit Wasserstoff *in statu nascendi*; endlich auf synthetischem Wege durch wechselseitige Einwirkung von Aldehyd, Blausäure und Salzsäure bei Gegenwart von Wasser:

$$C_2H_4O + CNH + HCl + 2H_2O = C_3H_6O_3 + NH_4Cl$$

Aldehyd Blausäure Milchsäure

(vergl. S. 259).

Darstellung.

Darstellung. Die beste Art der Darstellung der Milchsäure besteht darin, dass man Zucker mit faulem Käse, Zinkoxyd und Wasser bei 40° bis 50° C. gähren lässt. Die Flüssigkeit gesteht hierbei nach 8 bis 10 Tagen zu einem Krystallbrei von milchsaurem Zink, welcher durch Umkrystallisiren gereinigt, durch Schwefelsäure zerlegt wird. Die rohe Milchsäure enthält aber meist noch Mannit (als Nebenproduct der Gährung entstanden), den man entfernt, indem man die noch wasserhaltige Säure mit Aether schüttelt, der die Milchsäure aufnimmt, nicht aber den Mannit. Durch Verdunsten der ätherischen Lösung gewinnt man die Milchsäure rein.

Milchsaure Salze.

Milchsaure Salze. Die Milchsäure ist eine zweiwerthige aber einbasische Säure, so wie die Glycolsäure und überhaupt alle Säuren der Reihe. Sie enthält mithin nur 1 At. durch Metalle leicht und auf dem gewöhnlichen Wege der Salzbildung vertretbaren Wasserstoffs.

Die normalen milchsauren Salze sind vollkommen neutral, löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Aether. Die milchsauren Alkalien krystallisiren nicht; die meisten übrigen Salze sind krystallisirbar. Sie vertragen eine Temperatur von 150° bis 170° C., ohne sich zu zersetzen.

Aethylidenmilchsaures Calcium: $(C_3H_5O_3)_2Ca'' + 5H_2O$, weisses, undurchsichtiges, aus mikroskopisch-feinen concentrisch gruppirten Nadeln bestehendes Salz. In heissem Wasser und Alkohol leicht löslich, in kaltem Wasser schwieriger. Seine mikroskopischen Krystallisationen sind sehr charakteristisch, sie werden zur Erkennung der Milchsäure benutzt. Man erhält dieses Salz durch Kochen von Aethylidenmilchsäure mit kohlensaurem Kalk.

Aethylidenmilchsaures Zink: $(C_3H_5O_3)_2Zn'' + 3H_2O$. Glänzende Krusten, oder grosse, unregelmässig gruppirte Nadeln, bei 100° C. das Krystallwasser leicht verlierend. In 6 Thln. kochendem und 58 Thln. kaltem Wasser löslich, beinahe unlöslich aber in Alkohol. Die mikroskopischen Krystallisationen

dieses Salzes sind ebenfalls sehr charakteristisch. Wird durch Kochen von reinem, oder kohlensaurem Zink mit Milchsäure erhalten.

Milchsaures Eisenoxydul ist officinell und in der Medicin als Heilmittel angewandt.

Aethylidenmilchsaures Eisen: $(C_3H_5O_3)_2Fe'' + 3\,H_2O$, grünlich weisses, krystallinisches, in Wasser zu einer blassgrünlich-gelben Flüssigkeit lösliches Pulver von mildem, süsslich eisenhaftem Geschmack. Die wässerige Lösung zersetzt sich an der Luft. Wird durch Fällung von milchsaurem Natrium mit schwefelsaurem Eisenoxydul dargestellt. Kann auch direct aus sauren Molken und Eisenfeile dargestellt werden.

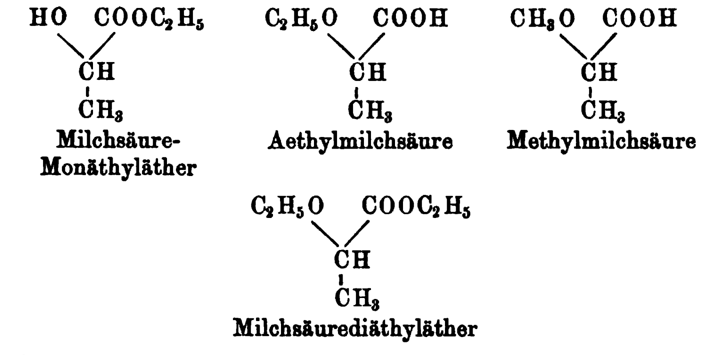
Aethylidenmilchsaures Kupfer: $(C_3H_5O_3)_2Cu'' + 2\,H_2O$. Grosse, blaue oder grüne, tafelförmige prismatische Krystalle. Dieselben verlieren ihr Krystallwasser schon über Schwefelsäure. Das Salz zersetzt sich erst bei 200° C. Löslich in kaltem und kochendem Wasser, ziemlich schwierig löslich in Alkohol.

Anomale milchsaure Salze.

Ausser den normalen Salzen der Milchsäure kennt man auch solche mit 2 At. Metall, d. h. solche, in welchen auch der alkoholische Wasserstoff der Säure durch Metalle ersetzt ist (anomale, basische Salze). Es sind nur wenige derartige Salze dargestellt.

Aether der Gährungsmilchsäure.

Aether der Gährungsmilchsäure. Auch bei diesen Derivaten der Milchsäure tritt der zweiwerthig-einbasische Charakter dieser Säure deutlich hervor. Es sind theils neutrale Aether, den normalen milchsauren Salzen, und den Salzen mit 2 At. Metall correspondirend, theils Aethersäuren. Dargestellt sind folgende:



Milchsäure-Monäthyläther — Aethylmilchsäure — Methylmilchsäure

Milchsäurediäthyläther

Milchsäure-Monäthyläther.

Milchsäure-Monäthyläther ist eine neutrale, bei 156° C. siedende Flüssigkeit, die mit Wasser rasch in Alkohol und Milchsäure zerfällt. Giebt ähnlich wie Alkohol mit Chlorcalcium eine krystallisirende Verbindung; Kalium löst sich darin unter Wasserstoffentwickelung und giebt die Verbindung

KO COOC₂H₅ → $\begin{matrix} KO \quad COOC_2H_5 \\ \diagdown\ \diagup \\ CH \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$

, welche dem äthylmilchsauren Kalium isomer, aber damit nicht identisch ist.

Man erhält den Milchsäure-Monoäthyläther durch Destillation von milchsaurem Kali-Kalk mit ätherschwefelsaurem Kalium, leichter noch, indem man Milchsäure mit Alkohol im zugeschmolzenen Rohre auf 170° C. erhitzt.

Aethylmilchsäure.

Aethylmilchsäure. Diese Verbindung ist, wie obige Formel zeigt, dem Milchsäure-Monäthyläther isomer, aber ihre Constitution ist eine andere. Während in letzterem der dem Carboxyl zugehörige Wasserstoff durch Aethyl ersetzt ist und dadurch eine neutrale, den neutralen Salzen entsprechende Aetherart entsteht, ist in der Aethylmilchsäure der dem Kohlenwasserstoff zugehörige Wasserstoff durch Aethyl ersetzt, der den Säurecharakter der Milchsäure bedingende Wasserstoff aber noch vorhanden. Demgemäss ist die Aethylmilchsäure ein stark sauer reagirender Syrup, der mit 1 Atom Metall krystallisirbare Salze bildet. Durch concentrirte Jodwasserstoffsäure wird sie in Milchsäure und Jodäthyl umgesetzt; äthylmilchsaures Silber aber und Aethyljodid geben Milchsäurediäthyläther und Jodsilber. Die Aethylmilchsäure erhält man beim Kochen von Milchsäurediäthyläther mit Kalilauge, sie bildet sich ausserdem bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Jodoform.

Milchsäurediäthyläther.

Milchsäurediäthyläther. Angenehm riechende, bei 156·5° C. siedende neutrale Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Beim Kochen mit Alkalien zerfällt er in Alkohol und Aethylmilchsäure, beim Kochen mit Ammoniak in Alkohol und Aethyllactamid.

Man erhält den Milchsäurediäthyläther auf mehrfache Weise. Am Verständlichsten ist seine Bildung bei der Behandlung von äthylmilchsaurem Silber mit Jodäthyl:

$$\underset{\text{Aethylmilchsaures Silber}}{\begin{array}{c} C_2H_5O \quad COOAg \\ \diagdown\ \diagup \\ CH \\ | \\ CH_3 \end{array}} + \underset{\text{Jodäthyl}}{\left.\begin{array}{c} C_2H_5 \\ J \end{array}\right\}} = \left.\begin{array}{c} Ag \\ J \end{array}\right\} + \underset{\text{Milchsäurediäthyläther}}{\begin{array}{c} C_2H_5O \quad COOC_2H_5 \\ \diagdown\ \diagup \\ CH \\ | \\ CH_3 \end{array}}$$

oder bei der Behandlung der dem äthylmilchsauren Kalium isomeren, aus Milchsäure-Monäthyläther dargestellten Verbindung mit Aethyljodid. Die Methylmilchsäure verhält sich der Aethylmilchsäure analog.

Gemischte Milchsäuren.

Von gemischten Milchsäuren, d. h. solchen, in welchen der alkoholische Wasserstoff durch andere einwerthige Säureradicale ersetzt ist, führen wir an Acetomilchsäure und Butyromilchsäure.

Milchsäureanhydrid (Lactid).

Milchsäureanhydrid. Lactid $= C_3H_4O_2 = CH_3.CH\left\{\begin{array}{l} O \\ CO \end{array}\right>$

Weisse, monokline Krystalle, oft von bedeutender Grösse, beim Trocknen zerfallend. Sie schmelzen bei 107° C., kochen bei 250° C. und sublimiren ohne Zersetzung. Sie lösen sich in kochendem Wasser auf, und gehen hierbei allmählich in Milchsäure über. Bei raschem Erhitzen zersetzt sich das Lactid in Aldehyd und Kohlenoxyd: $C_3H_4O_2 = C_2H_4O + CO$. Durch Ammoniak wird es in Lactamid übergeführt, durch Aethylamin in Lactäthylamid. Man erhält das Milchsäureanhydrid durch vorsichtiges Erhitzen der Milchsäure auf 250° C., wobei das An-

hydrid neben anderen Producten in die Vorlage übergeht und hier krystallinisch erstarrt.

Lactylchlorid: $C_3H_4OCl_2$. Sehr wenig beständige Flüssigkeit, welche bei der Destillation eine theilweise Zersetzung erleidet, und mit Wasser sofort in Salzsäure und Alphachlorpropionsäure zerlegt wird: Lactylchlorid.

$$C_3H_4OCl_2 + H_2O = HCl + C_3H_5ClO_2$$

Lactylchlorid — Alphachlorpropionsäure

Durch Wasserstoff *in statu nascendi* geht es in Propionsäure über, und zwar durch Rückwärtssubstitution der primär gebildeten Chlorpropionsäure. Mit Alkohol behandelt, setzt es sich in Alphachlorpropionsäureäther um, durch Alkalien verwandelt es sich in Milchsäure. Nach seinem Verhalten kann es auch als Alphachlorpropionylchlorid:

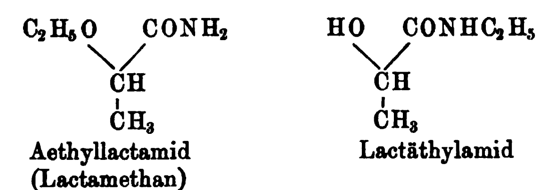
CH_3
|
$CHCl$, aufgefasst werden.
|
$COCl$

Man erhält es bei der Destillation von gährungsmilchsaurem Kalk mit Phosphorchlorid.

Lactamid: $HO \quad CONH_2$ \ / CH | CH_3, dieses der Amidopropionsäure isomere Lactamid.

Amid (vergl. S. 209) bildet sich bei der Behandlung von Milchsäureäthyläther, oder auch wohl von Milchsäureanhydrid mit Ammoniak. Es stellt farblose, bei 74° schmelzende Krystalle dar, welche in Wasser und Alkohol löslich sind.

Secundäre Lactamide sind:



Aethyllactamid (Lactamethan) — Lactäthylamid

2. **Aethylenmilchsäure. Paramilchsäure. Fleischmilchsäure:**

CH_2OH
|
CH_2 .
|
$COOH$

Kommt mit der Gährungs- oder Aethylidenmilchsäure in den äusseren Charakteren überein, nur ist sie optisch-activ und lenkt die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts ab. Sie unterscheidet sich ausserdem von der Gährungsmilchsäure durch ihre Oxydationsproducte bei der Behandlung mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure, wobei sie Malon- Fleischmilchsäure.

säure (s. unten) liefert, während die Gährungsmilchsäure Ameisensäure und Essigsäure giebt; endlich durch Krystallform, Krystallwassergehalt und Löslichkeitsverhältnisse ihrer Salze und ihre Bildungsweisen. Beim Erhitzen auf 130° C. verwandelt sich die Fleischmilchsäure in Lactid, woraus durch Kochen mit Wasser Gährungsmilchsäure erhalten wird.

Fleischmilchsaure Salze.

Die fleischmilchsauren Salze sind ebenfalls optisch-activ, lenken jedoch den polarisirten Lichtstrahl nach links ab.

Fleischmilchsaurer Kalk krystallisirt mit nur 4 Mol. Krystallwasser, und ist in Wasser schwieriger löslich wie der gährungsmilchsaure Kalk.

Fleischmilchsaures Zink krystallisirt mit nur 2 Mol. Krystallwasser, und ist in Wasser und Alkohol weit löslicher wie das gährungsmilchsaure Zinksalz.

Fleischmilchsaures Kupfer hat 1 Mol. Krystallwasser mehr wie das gährungsmilchsaure Kupfersalz, krystallisirt nur in kleinen Krystallwarzen, und ist in Wasser und Alkohol leichter löslich. Es zersetzt sich schon bei 140° C. unter Abscheidung von Kupferoxydul, während das gährungsmilchsaure Salz erst bei 200° C. Zersetzung erleidet.

Vorkommen.

Vorkommen. Die Fleischmilchsäure findet sich, wahrscheinlich neben Gährungsmilchsäure, im freien Zustande in den Muskeln nach ihrem völligen Absterben, in der Galle und vielen Drüsensäften, zuweilen auch im Harne. Sie scheint in ihrem Vorkommen auf das Thierreich beschränkt zu sein.

Bildung und Darstellung.

Bildung und Darstellung. Die wichtigeren Bildungsweisen der Fleischmilchsäure sind nachstehende:

1. Man verwandelt Aethylenalkohol durch Behandlung mit Salzsäure in Aethylenoxychlorid, $\begin{cases} CH_2OH \\ CH_2Cl \end{cases}$, dieses durch Einwirkung von Cyankalium in Aethylenoxycyanid, $\begin{cases} CH_2OH \\ CH_2CN \end{cases}$, und kocht letzteres mit Kalilauge, wobei es sich unter Entwickelung von Ammoniak in Aethylenmilchsäure verwandelt:

$$\underset{\text{Aethylenoxycyanid}}{\begin{cases} CH_2OH \\ CH_2CN \end{cases}} + 2\,H_2O = \underset{\text{Aethylenmilchsäure}}{\begin{cases} CH_2OH \\ CH_2COOH \end{cases}} + NH_3$$

2. Man erhält Aethylenmilchsäure neben etwas Acrylsäure, wenn man Betajodpropionsäure (vergl. S. 164) mit Kalkmilch kocht (resp. das Kalksalz):

$$\underset{\text{Betajodpropionsäure}}{\begin{matrix} CH_2J \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix}} + H_2O = \underset{\text{Aethylenmilchsäure}}{\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix}} + HJ$$

Darstellung.

Zur Darstellung der Fleischmilchsäure laugt man zerhacktes Fleisch mit kaltem Wasser aus, versetzt mit Barytwasser und dampft, nach Abscheidung des Albumins durch Kochen, die filtrirte Flüssigkeit zur Syrupconsistenz ein,

versetzt den Rückstand mit Schwefelsäure und schüttelt mit Aether, welcher die Fleischmilchsäure löst, und beim Verdunsten im Wasserbade als gelbliche, syrupartige Flüssigkeit zurücklässt.

Zur Structur der Milchsäuren. Die beiden isomeren Milchsäuren eignen sich trefflich dazu, an die Theorie der chemischen Structur den Maassstab der Thatsachen anzulegen. Das Verhalten derselben zeigt unwiderleglich, dass beide Säuren die gleiche empirische Formel besitzen, fernerhin, dass sie beide eine Hydroxyl- und eine Carboxylgruppe enthalten, verbunden mit einem Kohlenwasserstoff C_2H_4. Da nun der Grund ihrer Verschiedenheit weder in der Hydroxyl- noch in der Carboxylgruppe gesucht werden kann, die beiden gemeinsam ist, so muss er in der Vertheilung des Wasserstoffs der Atomgruppe C_2H_4 liegen. Nun sind, wie wir bereits S. 32 und 233 gezeigt haben, nicht nur allein zwei isomere Kohlenwasserstoffe C_2H_4, nämlich $\left\{\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\right.$ Aethylen und $\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH \end{matrix}\right.$ Aethyliden theoretisch möglich, sondern es liegen auch experimentelle Beweise für die Existenz beider Modificationen vor. Es liegt daher die Vermuthung nahe, die eine Milchsäure möge den Kohlenwasserstoff $\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH \end{matrix}\right.$ (Aethyliden), die andere den Kohlenwasserstoff $\left\{\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\right.$ (Aethylen) mit OH und CO_2H verbunden enthalten. Ein genaueres Studium der beiden Milchsäuren steht mit dieser Ansicht in vollkommener Uebereinstimmung, und führt zu den oben gegebenen Structurformeln der beiden Milchsäuren, welche nicht nur die verschiedene Vertheilung des Wasserstoffs in C_2H_4 deutlich machen, sondern einen damit zusammenhängenden weiteren Unterschied beider Säuren aufzeigen. In der Aethylidenmilchsäure ist nämlich die Hydroxyl- und Carboxylgruppe an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gelagert, in der Aethylenmilchsäure dagegen gehört die Hydroxylgruppe einem, die Carboxylgruppe einem anderen Kohlenstoffatome an. Die Bildungs- und Umsetzungsweisen beider Säuren machen in der That diese Structur in hohem Grade wahrscheinlich. Man erhält Gährungsmilchsäure aus Aldehyd, Blausäure und Salzsäure. Aldehyd aber, $\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CHO \end{matrix}\right.$, kann als Aethylidenoxyd betrachtet werden. Es liefert ferner die Gährungsmilchsäure bei der trockenen Destillation, und bei der Behandlung mit Braunstein und Schwefelsäure neben Kohlenoxyd und Kohlensäure reichliche Mengen von Aldehyd.

Theoretisches.

Sie entsteht ausserdem bei der Einwirkung von Alkalien auf Alphabrompropionsäure, wo einfacher Austausch von Cl gegen OH Aethylidenmilchsäure liefern muss.

Endlich spricht auch für die in Frage stehende Structur der Gährungsmilchsäure der Uebergang des Propylenalkohols in Gährungsmilchsäure, da dieser dann ein sehr natürlicher ist, wenn wir die wahrscheinlichste Structurformel des Propylenalkohols der Betrachtung zu Grunde legen:

$$\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix}\right. \qquad\qquad \left\{\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CHOH \\ | \\ COOH \end{matrix}\right.$$

Propylenalkohol — Gährungsmilchsäure

Die Fleischmilchsäure dagegen erhält man aus Aethylenverbindungen, und zwar bei der Behandlung von Aethylenoxycyanid mit Alkalien, ferner aus Betajodpropionsäure durch Behandlung mit Alkalien, wobei

einfacher Austausch von J gegen OH ebenfalls Aethylenmilchsäure liefern muss, wenn man nicht Umlagerung im Molekül annehmen will, wozu nichts veranlassen kann.

Zu Gunsten der Structurformeln beider Säuren spricht schliesslich auch noch ihr Verhalten bei der Oxydation durch Kaliumchromat und Schwefelsäure. Gährungsmilchsäure liefert nämlich zwei Säuren: Essigsäure und Ameisensäure, Fleischmilchsäure giebt die ihr zugehörige Säure der Oxalsäurereihe, nämlich Malonsäure:

$$\left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ CHOH \\ COOH \end{array}\right. + O = \left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ COOH \end{array}\right. + CHOOH$$

Gährungsmilchsäure — Essigsäure — Ameisensäure

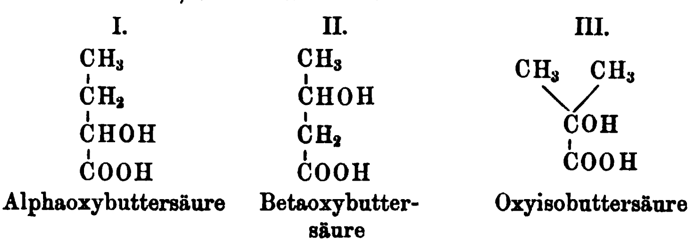
$$\left\{\begin{array}{l} CH_2OH \\ CH_2 \\ COOH \end{array}\right. + 2O = \left\{\begin{array}{l} COOH \\ CH_2 \\ COOH \end{array}\right. + H_2O$$

Fleischmilchsäure — Malonsäure

Oxybuttersäuren.

$C_4H_8O_3$.

Theoretisch lassen sich nicht weniger wie fünf isomere Oxybuttersäuren voraussehen, von denen drei bekannt sind:



Alphaoxybuttersäure.

I. Alphaoxybuttersäure, deren wahrscheinliche Structur die Formel I. ausdrückt, bildet sich beim Kochen von Monobrombuttersäure mit Barythydrat. Farblose, sternförmig gruppirte Nadeln oder Prismen. Bei vorsichtigem Erhitzen theilweise sublimirbar. Schmilzt bei 43° bis 44° und ist in Wasser in allen Verhältnissen löslich. Ihre Salze sind wenig gekannt.

Betaoxybuttersäure.

II. Betaoxybuttersäure, der man die Structurformel II. zuertheilt, wird durch Einwirkung von Wasserstoff *in statu nascendi* auf Acetyloessigäther, aber auch synthetisch aus Propylenoxychlorid durch Behandlung mit Cyankalium und Kochen des gebildeten Propylenoxycyanides mit Kalilauge erhalten. Aus dieser Bildungsweise ist ihre wahrscheinliche Structur abgeleitet, da die Structur des Propylenoxychlorides kaum zweifelhaft sein kann:

I.

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2Cl \end{array} + KCN = \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2CN \end{array} + KCl$$

Propylenoxychlorid — Cyankalium — Propylenoxycyanid

II.

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2CN \end{array} + 2H_2O = \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{array} + NH_3$$

Propylenoxycyanid — Betaoxybuttersäure

Diese Säure ist eine farblose, stark saure in allen Verhältnissen mit Wasser mischbare dickliche Flüssigkeit. Noch wenig studirt.

III. Oxyisobuttersäure der Formel III. entsprechend, wird auf mehrfache Weise erhalten: 1. Beim Kochen von Bromisobuttersäure (vergl. S. 169) mit Barytwasser. 2. Bei der Einwirkung von Blausäure und verdünnter Salzsäure auf Aceton (Acetonsäure). 3. Bei der Behandlung von Amylenalkohol mit verdünnter Salpetersäure (Butyllactinsäure). 4. Beim Erhitzen von Oxalsäure-Methyläther mit Methyljodid und Zink, und Behandlung des Productes mit Wasser oder mit Alkalien (Dimethoxalsäure). Oxyisobuttersäure.

Diese Säure krystallisirt in langen zerfliesslichen Prismen, die bei + 79° erst schmelzen, aber bei vorsichtigem Erhitzen schon bei + 50° sublimiren. In allen Verhältnissen in Wasser löslich. Ihre Salze sind zum Theil krystallisirbar. Das Barymu- und das Kaliumsalz sind in Wasser leicht, das Zinksalz darin schwer löslich. Bei vorsichtiger Oxydation mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure liefert die Oxyisobuttersäure, wie ihre Structur es erwarten lässt, Aceton, Essigsäure und Kohlensäure.

Oxyvaleriansäuren.

$C_5H_{10}O_3$.

Es sind zwei Säuren dieser Formel bekannt, über deren Structur jedoch vollkommen genügende Anhaltspunkte nicht gegeben sind.

1. **Alphaoxyvaleriansäure:** (Valerolactinsäure) $C_4H_8\begin{cases} OH \\ COOH \end{cases}$.

Krystallisirt in grossen rectangulären Tafeln, die sehr leicht löslich, aber an der Luft nicht zerfliesslich sind. Leicht löslich auch in Alkohol und Aether, schmilzt bei 80° und verflüchtigt sich schon bei 100°, wie Alphaoxyvaleriansäure.

es scheint, ohne Zersetzung. Ihre Salze mit 1 At. einwerthiger Metalle sind meist gut krystallisirbar und zum Theil wenig löslich. Man erhält diese Säure durch Einwirkung von Silberoxyd und Wasser auf Brom- oder Chlorvaleriansäure bei höherer Temperatur. Wie es scheint aber auch beim Erwärmen von Oxalsäure-Aethyläther mit Isopropyljodid und Zink, und Behandlung des so gebildeten Aethers der Säure mit Wasser.

2. **Oxyisovaleriansäure**: (Aethomethoxalsäure) wahrscheinlich

$$\begin{matrix} CH_3 \quad C_2H_5 \\ \diagdown\diagup \\ COH \\ | \\ COOH \end{matrix}.$$

Oxyisovaleriansäure. Farblose, leicht lösliche, bei 63⁰ schmelzende und leicht unzersetzt sublimirende Krystalle, auch in Weingeist und Aether leicht löslich. Diese Säure entsteht beim Erwärmen von Oxalsäure-Aethyläther mit einem Gemisch von Methyl- und Aethyljodid und Zink, und Behandlung des Productes mit Wasser.

Oxycapronsäuren.

$C_6H_{12}O_3$.

Es sind ebenfalls zwei Säuren dieser Formel bekannt. Nämlich:

1. **Leucinsäure (Alphaoxycapronsäure)**: $C_5H_{10}\begin{cases}OH\\COOH\end{cases}$.

Leucinsäure. Farblose Nadeln, die bei 73⁰ C. schmelzen und schon bei etwa 100⁰ sublimiren. In Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Bei längerem Erhitzen zerfällt sie in Wasser und ein krystallinisches, noch nicht weiter untersuchtes Anhydrid. Giebt mit Basen zum Theil krystallisirbare, in Wasser und Alkohol lösliche Salze. Das Zinksalz krystallisirt in seideglänzenden Schuppen. Die Alkalisalze sind nicht krystallisirbar.

Bildung. Man erhält die Leucinsäure durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidocapronsäure (Leucin):

$$\underset{\text{Leucin}}{C_5H_{10}\begin{cases}NH_2\\COOH\end{cases}} + HNO_2 = \underset{\text{Leucinsäure}}{C_5H_{10}\begin{cases}OH\\COOH\end{cases}} + H_2O + 2N$$

2. **Isoleucinsäure**: (Isoxycapronsäure) wahrscheinlich

$$\begin{matrix} C_2H_5 \quad C_2H_5 \\ \diagdown\diagup \\ COH \\ | \\ COOH \end{matrix}.$$

Isoleucinsäure. Farblose, bei 74·5⁰ schmelzende Krystalle. Sublimirt aber schon bei 100⁰, sehr leicht löslich in Wasser und auch in ihren übrigen Charakteren der Leucinsäure sehr ähnlich. Giebt bei vorsichtiger Oxydation Diäthylketon (Propion), ebenso beim Erhitzen mit Salzsäure neben Aethylcrotonsäure (vergl. S. 221), was sowie auch ihre Bildungsweise obige Structur wahrscheinlich macht.

Neben Oxyvaleriansäure bildet sich bei der Behandlung von Oxalsäureäthyläther mit Isopropyljodid und Zink der Aether der

Oxyisocaprylsäure: $C_8H_{16}O_3$, wahrscheinlich $\begin{matrix} C_3H_7 \quad C_3H_7 \\ \diagdown\diagup \\ COH \\ | \\ COOH \end{matrix}$.

Farblose, feine Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether; schmilzt bei 110 bis 111° und verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen. Ueber den Schmelzpunkt erhitzt, unzersetzt sublimirend. Liefert zum Theil krystallisirbare Salze. Oxyisocaprylsäure

B. Zweiwerthige zweibasische Säuren der Formel $C_nH_{2n-2}O_4$.

Oxalsäurereihe.

Die in diese Reihe gehörigen Säuren sind folgende:

Oxalsäure	$C_2H_2O_4$
Malonsäure	$C_3H_4O_4$
Bernsteinsäure	$C_4H_6O_4$
Brenzweinsäure . . .	$C_5H_8O_4$
Adipinsäure	$C_6H_{10}O_4$
Suberinsäure	$C_8H_{14}O_4$
Azelaïnsäure	$C_9H_{16}O_4$
Sebacinsäure	$C_{10}H_{18}O_4$
Brassylsäure	$C_{11}H_{20}O_4$
Roccellsäure	$C_{17}H_{32}O_4$

Die Säuren dieser Reihe sind zweiwerthig und zweibasisch, d. h. sie enthalten zwei extraradicale Wasserstoffatome, von denen jedes einem Hydroxyl angehört, welches mit dem Radical der Kohlensäure CO verbunden ist. Sie enthalten mit anderen Worten die Carboxylgruppe COOH zweimal, und sind daher zweiwerthige Dicarbonsäuren. Allgemeine Betrachtungen.

So wie man die Radicale der fetten Säuren in ein einwerthiges Alkoholradical und Carbonyl auflösen kann, so kann man die Radicale der zweiwerthigen Säuren der Milchsäurereihe in ein zweiwerthiges Alkoholradical und in Carbonyl auflösen. Von dem gleichen Standpunkte aber erscheinen die Radicale der Oxalsäurereihe aus einem zweiwerthigen Alkoholradical und zwei Carbonylen zusammengesetzt. Z. B.:

$$\begin{matrix} C_2H_5{}' \\ | \\ CO \end{matrix} \qquad \begin{matrix} C_2H_4{}'' \\ | \\ CO \end{matrix} \qquad C_2H_4{}''\begin{cases} CO \\ CO \end{cases}$$

Propionyl Lactyl Succinyl

Die Säuren der Oxalsäurereihe sind nur in ihren kohlenstoffärmeren Gliedern genauer studirt, während es bei einigen der kohlenstoffreicheren Eigenschaften.

zweifelhaft ist, ob sie auch rationell in diese Reihe gehören. Es sind feste, krystallisirbare, nichtflüchtige starke Säuren, welche bei vorsichtigem Erhitzen unter Wasserverlust in ihre Anhydride übergehen, die Kohlensäure aus ihren Salzen austreiben und meist sehr beständig sind. Ihre Derivate sind im Allgemeinen jene der Säuren überhaupt, doch macht sich auch bei ihnen der zweibasische Charakter geltend, daher wir sie näher betrachten wollen.

Derivate. 1. Die Säuren der Reihe bilden wie alle zweibasischen Säuren überhaupt zwei Reihen von Salzen. Die neutralen Salze entstehen, wenn beide Wasserstoffatome der Carboxylgruppen durch Metalle vertreten werden. Die sauren Salze dagegen resultiren aus der Vertretung eines extraradicalen Wasserstoffatomes durch ein Metall. Z. B.:

$$C_2H_4\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases} \qquad C_2H_4\begin{cases}COONa\\COONa\end{cases} \qquad C_2H_4\begin{cases}COOH\\COONa\end{cases}$$

Bernsteinsäure — Neutrales bernsteinsaures Natrium — Saures bernsteinsaures Natrium

2. Die Säuren der Reihe bilden aber auch zwei Reihen von Aethern. Neutrale zusammengesetzte Aether und saure zusammengesetzte Aether, sogenannte Aethersäuren.

Die neutralen zusammengesetzten Aether entstehen durch Vertretung beider extraradicaler Wasserstoffatome durch einwerthige Alkoholradicale; die Aethersäuren durch Vertretung nur eines derselben. Die ersteren sind völlig neutrale Verbindungen, die letzteren dagegen besitzen noch saure Eigenschaften und den Charakter einbasischer Säuren, da sie noch eine Carboxylgruppe intact enthalten. Z. B.:

$$C_2H_4\begin{cases}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{cases} \qquad C_2H_4\begin{cases}COOH\\COOC_2H_5\end{cases}$$

Bernsteinsäure-Aethyläther — Aethylbernsteinsäure

3. Die Säuren dieser Reihe bilden endlich zwei Reihen von Amiden: eigentliche Amide, d. h. Verbindungen, in welchen beide extraradicale Wasserstoffatome durch NH_2 (Amidgruppe) substituirt sind und

Aminsäuren, aus der Vertretung nur eines extraradicalen Wasserstoffatomes hervorgehen, und daher ebenfalls noch eine intacte Carboxylgruppe enthalten. Sie erscheinen demgemäss als einbasische Säuren.

4. Die Anhydride lassen sich zum Theil durch einfaches Erhitzen der Säuren erhalten, demnach in analoger Weise wie die Anhydride der zweiwerthigen Monocarbonsäuren, durch Austritt nämlich von 1 Mol. Wasser. Aber auch durch Behandlung der Säuren mit Phosphorchlorid werden einige Anhydride der Reihe erhalten. Z. B.:

$$C_2H_4\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases} + PCl_5 = C_2H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}\!\!>O + PCl_3O + 2\,HCl$$

Bernsteinsäure — Bernsteinsäureanhydrid

Die Bildung der Säurechloride und Sulfonsäuren bietet nichts Eigenthümliches dar.

Die Bildungsweisen der Säuren der Oxalsäurereihe sind mehrfache. **Bildungsweisen.**

1. Vor allem erscheinen sie theoretisch als die den primären zweiwerthigen Alkoholen der Formel $C_nH_{2n}O_2$ zugehörigen zweibasischen zweiwerthigen Säuren, welche aus ersteren, oder aus den intermediären einbasischen zweiwerthigen Säuren (Oxysäuren), durch Oxydation sich bilden sollten. Es sind aber nur zwei auf derartige Weise erhalten: die Oxalsäure aus Aethylenalkohol und aus Glycolsäure, die Malonsäure aus Aethylenmilchsäure.

2. Eine weit allgemeinere Bildungsweise dieser Säuren ist die Oxydation der fetten Säuren, der Oelsäure, der Neutralfette und anderer kohlenstoffreicher organischer Verbindungen durch Salpetersäure.

3. Auch durch vorsichtig geleitete Oxydation der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} mittelst übermangansauren Kaliums werden neben fetten Säuren mehrere Säuren der Oxalsäurereihe gebildet.

4. Man erhält diese Säuren weiterhin bei der Behandlung der Cyanide der zweiwerthigen Alkoholradicale C_nH_{2n}'' mit Alkalien; so erhält man bei der Behandlung von Aethylencyanid mit Alkalien Bernsteinsäure:

$$\begin{matrix} CN \\ | \\ C_2H_4 \\ | \\ CN \end{matrix} + 4H_2O = \begin{matrix} COOH \\ | \\ C_2H_4 \\ | \\ COOH \end{matrix} + 2NH_3$$

Aethylencyanid Bernsteinsäure

5. Auch aus Monocyansubstitutionsderivaten der fetten Säuren, daher Verbindungen, welche nur einmal Cyan, aber bereits einmal Carboxyl enthalten, können Säuren dieser Reihe dargestellt werden. Behandelt man Monochloressigsäure mit Cyankalium, so erhält man Monocyanessigsäure, diese mit Alkalien gekocht liefert Malonsäure:

$$\left\{\begin{matrix} CH_2CN \\ | \\ COOH \end{matrix}\right. + 2H_2O = \left\{\begin{matrix} COOH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix}\right. + NH_3$$

Cyanessigsäure Malonsäure

Von der Oxalsäurereihe aus kann man durch verschiedene Reactionen in die Reihe der fetten Säuren, in die Oelsäurereihe und in die Milchsäurereihe gelangen. **Die Säuren der Oxalsäurereihe können in fette Säuren, sowie in Säuren der Oel- und Milchsäurereihe verwandelt werden.**

Bei der Behandlung mit Jodwasserstoff verwandelt sich z. B. Bernsteinsäure in Buttersäure; Oxalsäure geht durch Wasserstoff *in statu nascendi* in Glycolsäure und Essigsäure über; es findet dabei Abspaltung von Kohlensäure statt.

Säuren der Milchsäurereihe erhält man (vergl. oben S. 271 u. 272) bei der Behandlung von Oxalsäureäther mit den Jodiden des Methyls, Aethyls und Zink, und die so erhaltenen Säuren gehen bei der Behandlung mit Phosphorchlorür in Säuren der Oelsäurereihe über.

Geht man auf die Stammkohlenwasserstoffe zurück, so kann man die Säuren von den Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe durch Vertretung zweier Wasserstoffatome durch zwei Carboxyle ableiten, oder man kann sie als fette Säuren betrachten, in welchen ein intraradicales Wasserstoffatom durch Carboxyl, CO_2H, ersetzt ist.

Oxalsäure.

Syn. Kleesäure.

$C_2H_2O_4$.

$$\left.\begin{matrix} C_2O_2'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 \qquad \left\{\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix}\right.$$

Oxalsäure.

Farblose, durchsichtige, schiefe rhombische Säulen, geruchlos, stark sauer schmeckend und an der Luft, indem sie 2 Mol. Krystallwasser verlieren, zu einem weissen Pulver zerfallend. Die krystallisirte Säure hat demnach die Formel: $C_2H_2O_4 + 2H_2O$. Die Säure löst sich in 9 Thln. kalten Wassers, leichter in kochendem und ist auch in Alkohol löslich. Wird sie vorsichtig auf 150° bis 160° C. erhitzt, so schmilzt sie und sublimirt zum Theil unzersetzt, findet aber das Erhitzen rasch statt, so zersetzt sie sich bereits bei 120° bis 130° C. sehr lebhaft in Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser, während gleichzeitig auch Ameisensäure gebildet wird. Diese Zersetzungen erläutern folgende Formelgleichungen:

$$\underset{\text{Oxalsäure}}{C_2H_2O_4} = \underset{\text{Kohlensäure}}{CO_2} + \underset{\text{Ameisensäure}}{CH_2O_2}$$

$$\underset{\text{Ameisensäure}}{CH_2O_2} = \underset{\text{Kohlenoxyd}}{CO} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

Wichtigere Zersetzungen.

Dieselbe Zersetzung erfährt sie durch das Sonnenlicht in Lösung bei Gegenwart von Uranoxydsalzen. Oxydirende Stoffe, wie Braunstein, Bleisuperoxyd, Salpetersäure, Chromsäure verwandeln die Oxalsäure in Kohlensäure. Concentrirte Schwefelsäure zerlegt sie beim Erwärmen in gleiche Volumina Kohlensäure, Kohlenoxydgas und in Wasser:

$$\underset{\text{Oxalsäure}}{C_2H_2O_4} = CO_2 + CO + H_2O$$

Phosphorchlorid giebt mit Oxalsäure erwärmt, neben Kohlensäure, Kohlenoxyd und Salzsäure Phosphoroxychlorid:

$$C_2H_2O_4 + PCl_5 = CO_2 + CO + 2HCl + PCl_3O$$

Praktische Anwendungen davon. Darstellung des Kohlenoxydgases, des Phosphoroxychlorids und Braunsteinprobe.

Auf die Eigenschaft der Oxalsäure, beim Erhitzen mit Schwefelsäure in Kohlenoxyd und Kohlensäure zu zerfallen, gründet sich eine Methode der Darstellung des Kohlenoxydgases, vergl. Bd. I, 4. Aufl. S. 334.

Das Verhalten der Oxalsäure gegen oxydirende Agentien benutzt man zur Werthbestimmung des Braunsteins oder Mangansuperoxydes. Der Sauerstoff des letzteren bildet mit der Oxalsäure Kohlensäure, nach der Formel-

gleichung: $C_2H_2O_4 + MnO_2 = 2CO_2 + MnO + H_2O$, mit Worten: für je 1 Mol. Braunstein werden 2 Mol. Kohlensäure entwickelt, oder in Zahlen ausgedrückt: 88 Gewichtstheile Kohlensäure entsprechen 87 Theilen Braunstein. Kennt man daher das Gewicht der aus einem Gemenge von Braunstein, neutralem oxalsaurem Kalium und Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur entwickelten Kohlensäure, so kann man daraus den Procentgehalt eines käuflichen Braunsteins an reinem Superoxyd leicht berechnen.

Die Oxalsäure ist unter den organischen eine der stärksten Säuren, sie röthet Lackmus stärker als andere Pflanzensäuren, und treibt die Kohlensäure und viele andere Säuren aus ihren Salzen aus. Ihre Salze sind in mehrfacher Beziehung wichtig. Wir werden sie weiter unten ausführlicher besprechen.

Die Oxalsäure ist endlich ein sehr heftiges Gift, ein Umstand, der leicht praktische Bedeutung erhalten kann, weil sie nach dem Habitus der Krystalle leicht mit Bittersalz verwechselt werden kann, und in der Technik mehrfach angewendet wird, so namentlich als *Enlevage* in der Kattundruckerei und zum Bleichen des Strohs; auch in der analytischen Chemie findet sie zur Nachweisung des Kalks Anwendung.

Die Oxalsäure ist giftig.

Vorkommen. In der Natur sehr verbreitet. Zwar findet sie sich nur selten frei (in *Boletus sulfureus*), aber desto häufiger in Gestalt oxalsaurer Salze, als Kaliumsalz in Oxalis- und Rumexarten, als Natriumsalz in Salicornia- und Salsolaarten, ganz besonders häufig aber als oxalsaures Calcium theils gelöst, theils in den Zellen in Krystallen abgeschieden. In Krystallen findet sich letzteres Salz besonders reichlich in der Rhabarberwurzel (*Rheum*) und in vielen Flechten.

Vorkommen. Die Oxalsäure ist eine der in der Natur verbreitetsten Säuren.

Im Thierreich findet sie sich immer nur an Kalk gebunden, meist jedoch in verhältnissmässig geringer Menge. Man hat oxalsauren Kalk gefunden: im Harne, und zwar im normalen und pathologischen, vorzugsweise nach dem Genusse vegetabilischer Nahrungsmittel, nach dem Genusse von Sauerampfer, moussirender Weine und kohlensäurereicher Biere, so wie nach dem innerlichen Gebrauche von doppelt-kohlensauren Alkalien; ferner in Harnsedimenten, in Blasensteinen (eine eigene Classe derselben: die sogenannten Maulbeersteine bildend), in den Excrementen der Raupen und den Gallengängen dieser Thiere, im Schleim der Gallenblase, endlich auf der Schleimhaut des schwangeren Uterus. Auch im Mineralreiche ist der oxalsaure Kalk nachgewiesen und zwar mit Kalkspathkrystallen; auch als Kruste auf einem Stück einer Marmorsäule vom Parthenon. Dieser Ueberzug, als Mineral Thierschit genannt, scheint von Flechten herzustammen, die auf dem Kalkstein vegetirten.

Bildung und Darstellung. Bildet sich bei der Einwirkung der kochenden Salpetersäure und des schmelzenden Kalihydrats auf die meisten organischen Verbindungen; beim Erhitzen von ameisensaurem Natrium: $2(CHNaO_2) = C_2Na_2O_4 + 2H$, sowie bei der Oxydation von Natriumacetat in alkalischer Lösung: $C_2H_4O_2 + 3O = C_2H_2O_4 + H_2O$. Endlich direct aus Kohlensäure durch Reduction derselben

Bildung und Darstellung.

Kann durch Reduction der Kohlensäure erhalten werden.

ben mittelst Natriummetalls. Leitet man über geschmolzenes Natrium, oder noch besser über Kaliumamalgam einen raschen Strom von Kohlensäure, so findet eine heftige Reduction statt und die Masse enthält nun oxalsaures Natrium oder Kalium. Es gelingt also die Kohlensäure, ein so wichtiges Nahrungsmittel der Pflanzen, direct in eine eminent organische, im pflanzlichen Organismus so sehr verbreitete Säure überzuführen. Der Vorgang erscheint als Reduction, indem 2 Mol. Kohlensäureanhydrid, C_2O_4, durch Austritt von O in Oxalsäureanhydrid, $C_2H_2O_4 - H_2O = C_2O_3$, übergehen.

Beste Art ihrer Darstellung.

Früher hat man die Oxalsäure aus dem im Sauerklee, *Oxalis acetosella*, in reichlicher Menge vorkommenden Sauerkleesalz dargestellt, gegenwärtig aber gewinnt man sie fabrikmässig durch Erhitzen von Sägespähnen mit Kali- oder Natronhydrat.

Oxalsaure Salze. Allgemeines Verhalten derselben.

Oxalsaure Salze. Mit Ausnahme der Salze der Alkalien sind die meisten oxalsauren Salze schwer löslich oder unlöslich in Wasser, in Weingeist aber sind alle oxalsauren Salze unlöslich, oder schwerlöslich. Beim Glühen werden sie sämmtlich zersetzt, indem die Säure in Kohlensäure und Kohlenoxyd zerfällt. Erstere bleibt entweder bei der Base, oder auch sie geht fort und es bleibt ein Metalloxyd, oder endlich, es bleibt regulinisches Metall zurück, und es entwickelt sich nur Kohlensäure. Auf letzterem Verhalten beruht die Reduction des Nickels und Kobalts aus den oxalsauren Salzen.

Neutrales oxalsaures Kalium.

Neutrales oxalsaures Kalium: $C_2K_2O_4 + H_2O$. In Wasser leicht lösliche, monokline, farblose Krystalle, bei 160° C. ihr Krystallwasser verlierend.

Saures oxalsaures Kalium.

Saures oxalsaures Kalium: $C_2HKO_4 + H_2O$. In kaltem Wasser schwer lösliche, rhombische Krystalle. Dieses Salz ist im Safte vieler Oxalis- und Rumexarten enthalten, und kann daraus durch einfaches Verdunsten gewonnen werden. Es wird unter dem Namen Kleesalz in den Handel gebracht, welches mehrfache technische Anwendung findet. Zuweilen besteht das käufliche Kleesalz aber auch aus übersaurem Salz, $C_2HKO_4, C_2H_2O_4 + 2H_2O$, oder letzteres ist wenigstens beigemengt. Dieses letztere Salz von stark saurem Geschmacke ist in Wasser noch schwerer löslich, wie das einfach saure; es bildet trikline Krystalle, welche bei 128° C. ihr Krystallwasser verlieren.

Neutrales oxalsaures Ammonium findet als Reagens in der analytischen Chemie Anwendung.

Neutrales oxalsaures Ammonium: $C_2(NH_4)_2O_4$. Farblose, glänzende, rhombische Krystalle, beim Erwärmen verwitternd und beim Erhitzen sich in Oxamid verwandelnd. Ist in Wasser leicht löslich und dient zur Nachweisung des Kalks, sowie zur Gewichtsbestimmung desselben in der analytischen Chemie.

Saures oxalsaures Ammonium.

Saures oxalsaures Ammonium: $C_2H(NH_4)O_4$. Gleicht dem vorigen, ist aber schwerer löslich in Wasser. Beim Erhitzen liefert es Oxamid und Oxaminsäure.

Oxalsaures Calcium ist in der Natur sehr verbreitet.

Oxalsaures Calcium: $C_2Ca''O_4 + 2H_2O$. Dieses Salz, welches, wie bereits oben erwähnt wurde, in der Natur sehr häufig vorkommt, zum Theil in den Pflanzenzellen krystallisirt, wie bei Rheum- und Flechtenarten, ausserdem auch im Harne und anderen thierischen Flüssigkeiten, auch eine eigene Classe von Blasensteinen bildet: die sogenannten Maulbeersteine, ist durch Vermischen der Lösungen von Chlorcalcium und oxalsauren Alkalien dargestellt, ein weisses krystallinisches Pulver. So wie es in Harnsedimenten, in den Pflanzen u. s. w. vorkommt, stellt es mikroskopische, zierliche, glänzende, das Licht stark brechende Quadratoctaëder dar, die mit Briefcouverten Aehnlichkeit zeigen

und für dieses Salz ganz charakteristisch sind. In Wasser, kaltem wie warmem, in Essigsäure und Salmiak ist der oxalsaure Kalk ganz unlöslich, in Mineralsäuren löst er sich aber auf. Beim Glühen verwandelt er sich ohne Schwärzung in kohlensauren Kalk.

Oxalsaures Silber explodirt beim raschen Erhitzen.

Oxalsaures Baryum und Strontium sind in Wasser ebenfalls sehr wenig lösliche Salze, oxalsaures Magnesium löst sich in Ammoniaksalzen sehr leicht. Das oxalsaure Silber rasch erhitzt, explodirt mit Heftigkeit.

Oxalsäure-Methyläther.

Oxalsäure-Methyläther: $C_2(CH_3)_2O_4$. Grosse, bei 51° C. schmelzende, rhombische Tafeln von aromatischem Geruch, bei 163° C. siedend. In Wasser, Alkohol und Methylalkohol löslich, zersetzt sich aber in der wässerigen Lösung sehr leicht, besonders beim Kochen. Durch kochendes Wasser und durch Alkalien wird der oxalsaure Methyläther nämlich sehr leicht in Oxalsäure und Methylalkohol zerlegt; es beruht hierauf eine Methode der Darstellung reinen Methylalkohols. Man erhält den Oxalsäure-Methyläther durch Destillation gleicher Theile Oxalsäure, Holzgeist und Schwefelsäure.

Methyloxalsäure.

Methyloxalsäure: $C_2H(CH_3)O_4$; im freien Zustande wenig bekannt. Das Baryumsalz krystallisirt in Tafeln. Ist in der Mutterlauge von der Bereitung des Oxalsäuremethyläthers enthalten.

Oxalsäure-äthyläther.

Oxalsäure-Aethyläther: $C_2(C_2H_5)_2O_4$. Oelartige Flüssigkeit von aromatischem Geruch, bei 185° C. siedend. Löst sich in Alkohol und Aether leicht, in Wasser, worin er untersinkt, nicht, zerfällt mit Wasser allmählich in Alkohol und Oxalsäure. Specif. Gew. 1·093 bei 8° C.

Wird durch Destillation von saurem oxalsaurem Kalium mit Alkohol und Schwefelsäure dargestellt.

Aethyloxalsäure.

Aethyloxalsäure: $C_2H(C_2H_5)O_4$. Farblose Flüssigkeit, welche sich beim Concentriren der Lösung zersetzt. Das Kaliumsalz bildet in Wasser leicht lösliche Krystallschuppen. Dasselbe bildet sich beim Vermischen weingeistiger Lösungen von Oxalsäure-Aethyläther, und einer zur vollständigen Zersetzung unzureichenden Menge von Kali.

Oxalsäure-Methyl- und Aethyläther.

Auch Oxalsäure-Amyläther und Amyloxalsäure sind dargestellt. Oxalsäure-, Methyl- und Aethyläther gewinnen dadurch ein besonderes Interesse, dass sie mit den Jodiden der Alkoholradicale und mit Zink behandelt, die Aether einer Reihe von Säuren liefern, die man als Oxalsäure betrachten kann, in welchen ein zweiwerthiges Sauerstoffatom eines Carbonyls CO durch zwei einwerthige Alkoholradicale vertreten ist. Diese Säuren gehören der Milchsäurereihe an:

COOH	$C(CH_3)(CH_3)OH$	$C(C_2H_5)(CH_3)OH$
|	|	|
COOH	COOH	COOH
Oxalsäure	Dimethoxalsäure	Aethomethoxalsäure

$C(C_2H_5)_2OH$
|
COOH
Diäthoxalsäure

Es sind die S. 271 u. 272 aufgeführten Isooxysäuren.

Oxamid: $\left.\begin{matrix}C_2O_2''\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$ oder $\left\{\begin{matrix}CONH_2\\|\\CONH_2\end{matrix}\right.$. Weisses, geruch- und geschmackloses Pulver, unlöslich in kaltem Wasser und in Alkohol, in heissem Wasser wenngleich schwierig löslich. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt es unzersetzt. Säuren und Alkalien zerlegen es in Ammoniak und Oxalsäure. Beim raschen Erhitzen wird es unter Bildung von Kohlenoxyd, Kohlensäure, Ammoniak, Cyanwasserstoff und Carbamid (Harnstoff) zersetzt.

Oxamid.

Das Oxamid bildet sich bei vorsichtigem Erhitzen des neutralen oxalsauren Ammoniums: $C_2(NH_4)_2O_4 - 2H_2O = C_2H_4N_2O_2$, bei Zersetzung des Oxalsäure-Aethyläthers durch Ammoniak und auf mehrfach andere Weise: so wenn man mit Cyangas gesättigtes Wasser mit etwas Aldehyd vermischt, ohne dass dabei der Aldehyd eine Veränderung erleidet: $2(CN) + 2H_2O = C_2H_4N_2O_2$; so wie bei allmählicher Einwirkung der wässerigen Lösungen von Cyanwasserstoff und Wasserstoffsuperoxyd: $H_2O_2 + 2CNH = C_2H_4N_2O_2$. Auch bei dem Erhitzen eines Gemenges von Mangansuperoxyd, Cyankalium und etwas Schwefelsäure wird Oxamid gebildet.

Secundäre Oxamide.

Behandelt man Oxalsäure-Aethyläther statt mit Ammoniak mit Methyl-, Aethyl- oder Amylamin, so erhält man die secundären Amide:

$\left.\begin{matrix}C_2O_2''\\(CH_3')_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$	$\left.\begin{matrix}C_2O_2''\\(C_2H_5')_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$	$\left.\begin{matrix}C_2O_2''\\(C_5H_{11}')_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$
Dimethyloxamid	Diäthyloxamid	Diamyloxamid

Oxaminsäure: $\left\{\begin{matrix}CONH_2\\|\\COOH\end{matrix}\right.$. Weisses krystallinisches Pulver von saurem und dann adstringirendem Geschmack, in kaltem Wasser schwer löslich, beim Kochen mit Wasser sich in saures oxalsaures Ammonium verwandelnd. Beim Erhitzen über 173° C. zersetzt sie sich in Wasser, Oxamid und Ameisensäure. Beim Kochen mit ätzenden Alkalien wird sie unter Ammoniakentwickelung in Oxalsäure verwandelt. Da die Oxaminsäure noch eine Carboxylgruppe enthält, verhält sie sich als wahre einbasische Säure und liefert Salze und zusammengesetzte Aether. Die letzteren entstehen bei der Einwirkung von trockenem oder weingeistigem Ammoniak auf die Aether der Oxalsäure. Der Oxaminsäureäthyläther (Oxamethan): $\begin{matrix}CONH_2\\|\\COOC_2H_5\end{matrix}$, bildet grosse, farblose, blätterige Krystalle.

Oxaminsäure.

Man erhält die Oxaminsäure durch Erhitzen des sauren oxalsauren Ammoniaks, bis es anfängt, kohlensaures Ammoniak auszugeben. Man löst in Wasser auf und erhält beim Verdunsten die Oxaminsäure. Besser noch durch Kochen von Oxamid mit ammoniakhaltigem Wasser, wobei das Ammoniak keine Veränderung erleidet, und das Oxamid einfach durch Wasseraufnahme in oxamin-

saures Ammonium übergeht: $C_2H_4N_2O_2 + H_2O = C_2H_2(NH_4)NO_3$. Durch Zerlegung des Ammoniaksalzes erhält man die freie Oxaminsäure.

Glyoxylsäure:
(Halbaldehyd der Oxalsäure): $\begin{cases} COH \\ | \\ COOH \end{cases}$.

Glyoxylsäure.

Auf den Zusammenhang dieser Verbindung mit der Oxalsäure einerseits, und dem Glyoxal und der Glycolsäure andererseits wurde bereits S. 231 hingewiesen. Die Glyoxylsäure verhält sich zur Oxalsäure, wie die schweflige Säure zur Schwefelsäure, zur Glycolsäure wie der Aldehyd zum Alkohol.

Zäher, durchsichtiger, schwach gelblich gefärbter Syrup, der in Wasser leicht löslich ist und damit eine saure Flüssigkeit giebt, welche die kohlensauren Salze zersetzt und die Basen vollkommen sättigt. Silberoxyd in selbe eingetragen, wird theilweise aufgelöst, theilweise reducirt. Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen unzersetzt, und auch bei stärkerem Erwärmen für sich (unzersetzt?) unter Hinterlassung eines geringen schwarzen Rückstandes. Durch Wasserstoff *in statu nascendi* wird sie in Glycolsäure verwandelt: $C_2H_2O_3 + 2H = C_2H_4O_3$. Die glyoxylsauren Salze sind zum Theil krystallisirbar, enthalten 1 At. Metall und verbinden sich ähnlich den Aldehyden mit sauren schwefligsauren Salzen zu leicht krystallisirbaren Doppelverbindungen; auch mit Ammoniak vereinigen sie sich leicht zu Doppelsalzen. Dieses Verhalten findet in der Structur dieser Verbindung seine befriedigendste Erklärung. Die Glyoxylsäure enthält die für Aldehyde bezeichnende Gruppe COH, neben der für Säuren charakteristischen Carboxylgruppe COOH.

Das Kalksalz bildet harte prismatische Krystalle, die erst bei 180° C. sich zersetzen. Ist in Wasser schwer löslich und verbrennt beim Erhitzen mit dem Geruch des gebrannten Zuckers. Mit überschüssigem Kalkwasser gekocht, verwandelt es sich in oxalsauren und glycolsauren Kalk.

Die Glyoxylsäure wird bei der Oxydation des Alkohols durch rothe rauchende Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur, neben mehreren anderen Producten erhalten. Durch oxydirende Agentien geht sie leicht in Oxalsäure über.

Glyoxal:
(Aldehyd der Oxalsäure): $\begin{cases} COH \\ | \\ COH \end{cases}$.

Glyoxal

Dieser Körper wird neben der Glyoxylsäure bei der vorsichtig geleiteten Oxydation des Weingeistes durch Salpetersäure erhalten. Im reinen Zustande ist er eine feste amorphe, durchsichtige und schwach gelblich gefärbte Masse, die an feuchter Luft zerfliesslich ist, und sich in Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen löst.

verhält sich im Allgemeinen wie ein Aldehyd.

Das Glyoxal zeigt die den Aldehyden zukommenden Eigenschaften. Es reducirt aus salpetersaurer Silberoxyd-Ammoniak-Lösung das Silber in Gestalt eines schönen Silberspiegels, und verbindet sich mit zweifach-schwefligsauren Alkalien zu krystallisirenden Doppelverbindungen. Auch

mit saurem schwefligsauren Baryt vereinigt es sich zu einer Verbindung, die durch Schwefelsäure zerlegt das reine Glyoxal liefert. Kaustische Alkalien verwandeln es in Glycolsäure, verdünnte Salpetersäure in Glyoxylsäure, concentrirte Säure aber sofort in Oxalsäure.

Verhalten zu Ammoniak. Durch die Einwirkung des Ammoniaks auf Glyoxal bilden sich zwei organische Basen: das Glycosin: $C_6H_6N_4$ und das Glyoxalin: $C_3H_4N_2$, sonach beide sauerstofffrei. Ihre Constitution ist noch nicht genügend erforscht.

Desoxalsäure. **Desoxalsäure**: $C_5H_6O_8$. Diese Säure bildet sich bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Oxalsäureäthyläther, wobei der letztere in den Aether der neuen Säure: $C_5H_3(C_2H_5)_3O_8$ übergeht. Dieser stellt wohlausgebildete, in Wasser, Weingeist und Aether lösliche Krystalle dar, und verwandelt sich beim Kochen mit Kali in desoxalsaures Kalium, aus welchem die Säure auf mehrfache Weise isolirt werden kann.

Die freie Desoxalsäure stellt an feuchter Luft zerfliessliche, stark sauer schmeckende Krystalle dar, die in Wasser und Weingeist sehr leicht löslich sind. In der Wärme und beim Kochen mit Wasser zerfällt sie in Traubensäure und Kohlensäure:

$$\underset{\text{Desoxalsäure}}{C_5H_6H_8} = \underset{\text{Traubensäure}}{C_4H_6O_6} + CO_2$$

Die Desoxalsäure ist dreibasisch und bildet mit 2 u. 3 At. Metall krystallisirbare Salze. Ihre Constitution so wie ihre Bildung sind noch nicht genügend aufgeklärt.

Malonsäure.

$C_3H_4O_4$.

$$\left.\begin{matrix} CH_2\ 2(CO) \\ H_2 \end{matrix}\right\}O_2 \qquad \left\{\begin{matrix} COOH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix}\right.$$

Malonsäure. Grosse, rhomboëdrische Krystalle von blätteriger Structur. Schmeckt stark sauer und ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Schmilzt bei 140° C. und zersetzt sich in höherer Temperatur unter Bildung von Essigsäure und Kohlensäure. Die Lösung der Säure reducirt Quecksilberoxydul- und Goldsalze beim Erwärmen, und bildet zwei Reihen von Salzen: neutrale und saure. Die sauren Salze sind meist gut krystallisirbar, aber mit Ausnahme der Salze der Alkalien ziemlich schwer löslich.

Bildungsweisen. Die Säure bildet sich bei der Oxydation der Aepfelsäure durch saures chromsaures Kalium neben anderen Producten, ferner beim Kochen von Barbitursäure mit Kalilauge (vgl. Harnsäure). Theoretisch sehr interessant und zugleich für ihre Darstellung am geeignetsten ist ihre Bildung aus Cyanessigsäure, auf welche wir bereits S. 275 aufmerksam gemacht haben.

Man erhitzt Monochloressigsäureäther mit Cyankalium, wobei unter Abscheidung von Chlorkalium Cyanessigsäureäther gebildet wird, der durch Behandlung mit Kali cyanessigsaures Kalium liefert. Dieses aber mit Kalilauge gekocht, giebt malonsaures Kalium und Ammoniak:

$$\begin{cases} CH_2CN \\ COOK \end{cases} + \begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\Big\} O + \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\Big\} O = \begin{cases} COOK \\ CH_2 \\ COOK \end{cases} + NH_3$$

Cyanessigsaures Kalium — Malonsaures Kalium

Wenn kein Ammoniak mehr entweicht, neutralisirt man mit Essigsäure, fällt durch Bleizucker malonsaures Blei, und zerlegt dieses durch Schwefelwasserstoff.

Amidomalonsäure: $C_3H_5NO_4 = \begin{cases} COOH \\ CH_2 \\ COONH_2 \end{cases}$.

Diese Säure erhält man auf einem Umwege aus der unten zu erwähnenden Violursäure, welche als Malonylharnstoff (Barbitursäure) betrachtet werden kann, in welcher 1 At. H durch NO ersetzt ist. Diese Säure zerfällt beim Erhitzen mit Kalilauge in Nitrosomalonsäure und Harnstoff: Amidomalonsäure.

$$C_4H_3(NO)N_2O_3 + 2H_2O = CH_4N_2O + C_3H_3(NO)O_4$$

Violursäure — Harnstoff — Nitrosomalonsäure

Mit Natriumamalgam verwandelt sich aber die Nitrosomalonsäure in Amidomalonsäure nach der Gleichung:

$$C_3H_3(NO)O_4 + 4H = C_3H_3(NH_2)O_4 + H_2O$$

Nitrosomalonsäure — Amidomalonsäure

Krystallisirt in feinen Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind, in Alkohol dagegen wenig, angenehm sauer schmecken, beim Erhitzen unter Entwickelung von Kohlensäure schmelzen und sich zersetzen. Auch beim Erwärmen der wässerigen Lösung findet Kohlensäureentwickelung statt; in beiden Fällen bildet sich unter Abspaltung von Kohlensäure Amidoessigsäure nach der Gleichung:

$$CH_2\begin{cases} COONH_2 \\ COOH \end{cases} = CH_2\begin{cases} NH_2 \\ COOH \end{cases} + CO_2$$

Amidomalonsäure — Amidoessigsäure

Die Amidomalonsäure ist einbasisch und liefert krystallisirbare Salze.

Mesoxalsäure: $C_3H_2O_5 = \begin{matrix} COOH \\ CO \\ COOH \end{matrix}$.

Diese Säure kann als ein Malonsäurederivat insofern betrachtet werden, als man sie sich durch Vertretung des Wasserstoffs der Gruppe CH_2 durch O entstanden denken kann. Sie enthält ein zwei Carboxyle ver- Mesoxalsäure.

ankerndes Carbonyl. Sie steht aber, wie übrigens die Malonsäure selbst in naher Beziehung zu der weiter unten abzuhandelnden Harnsäure.

Man erhält sie durch Einwirkung von Jod und Jodkalium auf eine wässerige Lösung der Amidomalonsäure in der Wärme: $C_3H_5NO_4 + H_2O + 2J = C_3H_2O_5 + HJ + NH_4J$, sowie in Gestalt ihres Baryumsalzes durch längeres Kochen von alloxansaurem Baryum (siehe unter Harnsäure).

Die freie Säure krystallisirt in sehr zerfliesslichen Prismen, ist in Wasser und Alkohol gleich leicht löslich, schmilzt bei 115° und zersetzt sich in höherer Temperatur. Bei 100° getrocknet, enthält sie ein Molekül Krystallwasser. Die Säure ist zweibasisch und liefert zum Theil krystallisirbare Salze.

Bernsteinsäuren.

$C_4H_6O_4$.

Bernsteinsäuren.

Lösen wir die empirische Formel der Bernsteinsäuren weiter auf, so erhalten wir zunächst den Formelausdruck:

$$C_2H_4\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$$

aus welchem sich aber sofort die theoretische Möglichkeit zweier isomerer Bernsteinsäuren ergiebt, deren Verschiedenheit der Structur auf die Verschiedenheit der Structur des Kohlenwasserstoffs: C_2H_4 in demselben Sinne zurückzuführen ist, wie die Isomerie der beiden Chloride dieses Kohlenwasserstoffs (Aethylenchlorid, Aethylidenchlorid, vergl. S. 32) und der denselben Kohlenwasserstoff als Componenten enthaltenden beiden Milchsäuren (vergl. S. 262). Sowie es eine Aethylen- und Aethylidenmilchsäure giebt, so kann es auch eine Aethylenbernsteinsäure und eine Aethylidenbernsteinsäure geben:

$$\begin{matrix}CH_2COOH\\|\\CH_2COOH\end{matrix} \qquad \begin{matrix}CH_3\\|\\CHCOOH\\|\\COOH\end{matrix}$$

Beide Säuren sind in der That bekannt.

1. Normale Bernsteinsäure. Aethylenbernsteinsäure:

$$\begin{matrix}CH_2COOH\\|\\CH_2COOH\end{matrix}$$

Normale Bernsteinsäure

Blendend weisse, glänzende rhombische Prismen und rhomboëdrische Tafeln, geruchlos, von schwach säuerlichem Geschmack. Löst sich ziemlich leicht in Wasser, in 17 Thln. von 18° C., noch leichter in kochendem, in heissem Alkohol und wenn sie rein ist, ziemlich schwierig in Aether. Bei 175° bis 180° C. schmilzt sie, und zersetzt sich, rasch weiter erhitzt, grösstentheils in Bernsteinsäureanhydrid und Wasser. Vorsichtig auf 140° C. erhitzt, sublimirt sie unzersetzt in, Kratzen im Schlunde erregenden Dämpfen.

Wasserentziehende Agentien verwandeln sie ebenfalls in Bernsteinsäureanhydrid, beim Erhitzen mit Kalkhydrat liefert sie Propionsäure, während sie schmelzendes Aetzkali in Oxalsäure verwandelt. Bei Gegenwart von Uranoxydsalzen zerfallen ihre Lösungen im Sonnenlichte in Kohlensäure und Propionsäure. Durch den Strom werden endlich ihre Lösungen in Kohlensäure, Wasserstoffgas und Aethylen zerlegt: $C_4H_6O_4 = 2CO_2 + 2H + C_2H_4$. Die Bernsteinsäure gehört zu den beständigsten organischen Säuren.

Vorkommen, Bildung und Darstellung. Die Bernsteinsäure findet sich in der Natur ziemlich häufig. Vor Allem ist sie im Bernstein, einem fossilen Harze vorweltlicher Pinien, enthalten, welches an vielen Orten, vorzugsweise aber im Sande und aufgeschwemmten Lande an der Meeresküste Ostpreussens vorkommt, sodann in einigen Braunkohlen; ausserdem wurden sie oder ihre Salze im Terpentin und Terpentinöl, in Lactuca- und Artemisia-Arten, ferner auch im Thierreiche als Bestandtheil der Hydatiden- und Hydroceleflüssigkeit, und der parenchymatösen Säfte der Thymusdrüse des Kalbes, der Milz und Schilddrüse des Ochsen, endlich auch im Harne nachgewiesen. — Sie entsteht bei Oxydation vieler organischer Verbindungen durch Salpetersäure, so namentlich der Fette, des Wachses, Wallraths, der Fettsäuren, des Hexans und Octans; ferner beim Faulen asparaginhaltiger Pflanzensäfte, bei der Gährung des äpfelsauren, fumarsauren, maleïnsauren und aconitsauren Kalks; aus Aepfelsäure und Weinsäure durch Reduction mit Jodwasserstoff, aus Fumarsäure und Maleinsäure durch Wasserstoff *in statu nascendi* durch directe Wasserstoffaufnahme, und endlich bei der geistigen Gährung des Zuckers, wobei ein Theil des letzteren sich in Bernsteinsäure, die hier als Nebenproduct auftritt, zu verwandeln scheint.

ist in der Natur ziemlich häufig aufgefunden.

Auch durch Synthese und zwar nach mehreren Methoden wird Aethylenbernsteinsäure erhalten:

Gewinnung durch Synthese.

1. Behandelt man Aethylenbromid mit Cyankalium, so erhält man Bromkalium und Aethylencyanid:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_4'' \\ Br_2 \end{matrix}\right\} + 2\left.\begin{matrix} K \\ CN' \end{matrix}\right\} = 2\left.\begin{matrix} K \\ Br \end{matrix}\right\} + \begin{matrix} C_2H_4'' \\ (CN')_2 \end{matrix}$$

Lässt man hierauf auf Aethylencyanid Kali in alkoholischer Lösung einwirken, so entsteht unter Ammoniakentwickelung äthylenbernsteinsaures Kalium:

$$\left\{\begin{matrix} CN \\ | \\ C_2H_4 \\ | \\ CN \end{matrix}\right. + 4H_2O = \left\{\begin{matrix} COOH \\ | \\ C_2H_4 \\ | \\ COOH \end{matrix}\right. + 2NH_3$$

Aethylencyanid Aethylenbernsteinsäure

2. Man verwandelt Betachlorpropionsäure durch Kochen mit Cyankalium in Betacyanpropionsäure, und kocht letztere mit Alkalien, so lange noch Ammoniak entweicht:

$$\begin{array}{l} CH_2CN \\ | \\ CH_2COOH \end{array} + 2H_2O = \begin{array}{l} CH_2COOH \\ | \\ CH_2COOH \end{array} + NH_3$$

Betacyanpropionsäure Aethylenbernsteinsäure

3. Man behandelt Natriumessigäther mit Monochloressigäther und erhält so Bernsteinsäureäthyläther:

$$\begin{array}{ll} \text{Natriumessigäther:} & \begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2Na \end{array} \\ \hline \text{Monochloressigäther:} & \begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} \end{array} = NaCl + \begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}.$$

Bernsteinsäure-Aethyläther

Nach diesen Synthesen, und nach dem Verhalten der Säure im Strome kann über ihre Structur kein Zweifel sein.

Darstellung. Man gewinnt die Bernsteinsäure entweder durch trockene Destillation des Bernsteins und Abdampfen des Destillates, wobei die rohe Säure erhalten wird, die durch Kochen mit Salpetersäure gereinigt, und dann aus Wasser umkrystallisirt wird; am besten aber durch Gährenlassen des äpfelsauren Kalks (vergl. Aepfelsäure weiter unten). Derselbe wird mit Wasser und faulem Käse mehrere Tage lang bei 30° bis 40° C. stehen gelassen, wobei er sich in ein Gemenge von bernsteinsaurem und kohlensaurem Kalk verwandelt. Durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure wird daraus die Bernsteinsäure abgeschieden, die gelöst bleibt, und durch Abdampfen krystallisirt erhalten wird.

Bernsteinsaure Salze. Bernsteinsaure Salze. Die Bernsteinsäure bildet zwei Reihen von Salzen: neutrale und saure. Dieselben können, ohne sich zu zersetzen, bis auf 200° C. erhitzt werden; beim Glühen werden sie zersetzt, wobei die mit alkalischer, oder alkalisch-erdiger Basis in kohlensaure Salze übergehen. Die Alkalisalze sind in Wasser leicht, die übrigen Salze schwieriger, oder nicht löslich. Besondere Erwähnung verdienen ihrer praktischen Beziehung halber:

Neutrales bernsteinsaures Ammoniak. Neutrales bernsteinsaures Ammonium: $C_4H_4(NH_4)_2O_4$. In Wasser und Alkohol leicht lösliche, wohlausgebildete Krystalle, die an der Luft Ammoniak verlieren, beim Abdampfen ihrer Lösung sich ebenfalls in das saure Salz verwandeln und beim Erhitzen sich in Ammoniak, Wasser und Succinimid zerlegen. Dieses Salz findet in der analytischen Chemie zur Trennung von Eisen und Mangan Anwendung. Man erhält es in Lösung, indem man das saure Ammoniaksalz mit Ammoniak genau neutralisirt.

Basisch bernsteinsaures Eisenoxyd. Basisch-bernsteinsaures Eisenoxyd. Die Formel dieses Salzes ist noch nicht genau festgestellt. Aus neutralen Eisenoxydsalzen wird durch bernsteinsaures Ammoniak alles Eisen in Gestalt dieses Salzes als ein röthlich-brauner Niederschlag gefällt, der getrocknet und geglüht, Eisenoxyd lässt, in Säuren leicht löslich ist und durch Ammoniak in der Art zersetzt wird, dass sich Eisenoxydhydrat abscheidet, während Bernsteinsäure als bernsteinsaures Ammoniak gelöst wird. Hierauf beruht eine Methode der Bestimmung des Eisens und Trennung desselben von Mangan, da das bernsteinsaure Manganoxydul in Wasser löslich ist.

Bernsteinsaures Calcium. Bernsteinsaures Calcium (neutrales): $C_4H_4Ca''O_4 + 3H_2O$. In Wasser und Essigsäure schwerlösliche Nadeln, welche beim Erhitzen auf 100° C.

$2\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser verlieren, bei 200° C. aber auch das letzte. Dieses Salz kann auch mit 1 Mol. Krystallwasser erhalten werden.

Saures bernsteinsaures Calcium bildet in Wasser wenig lösliche Prismen, die schon bei 150° C. zersetzt werden.

Die Aether und Aethersäuren der Bernsteinsäure werden in analoger Weise wie jene der Oxalsäure dargestellt, und verhalten sich auch diesen sehr ähnlich. **Aether und Aethersäuren der Bernsteinsäure.**

Bernsteinsäure-Aethyläther: $C_4H_4(C_2H_5)_2O_4$, ist eine farblose, ölige, in Wasser unlösliche Flüssigkeit von 217° Siedepunkt. Wird durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in eine heisse alkoholische Lösung von Bernsteinsäure erhalten.

Bernsteinsäureanhydrid: $C_4H_4O_3 = C_2H_4\left\{\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle O$.

Weisse, krystallinische Masse, die in Wasser schwer, in Alkohol leichter löslich ist, und sich beim Kochen mit Wasser in Bernsteinsäure verwandelt. Es schmilzt bei 115° bis 120° C. und setzt sich mit Ammoniak in Succinimid und Wasser um. **Bernsteinsäureanhydrid.**

Man erhält das Bernsteinsäureanhydrid durch Destillation der Bernsteinsäure mit wasserfreier Phosphorsäure (Phosphorsäureanhydrid); auch bei der Destillation der Bernsteinsäure für sich, oder mit Phosphorchlorid wird es gewonnen.

Behandelt man Bernsteinsäureanhydrid mit Phosphorchlorid, so setzt es sich nach der Formelgleichung:

$$C_4H_4O_3 + PCl_5 = C_4H_4O_2Cl_2 + PCl_3O$$

in die unten stehende Verbindung und Phosphoroxychlorid um.

Succinylchlorid: $C_4H_4O_2Cl_2$ oder $C_2H_4\left\{\begin{matrix}COCl\\COCl\end{matrix}\right.$, ist ein an der Luft rauchendes Liquidum von reizendem Geruch, bei etwa 190° C., jedoch unter partieller Zersetzung siedend. An feuchter Luft zersetzt es sich unter Rückbildung von Bernsteinsäure. Alkohol verwandelt es in Bernsteinsäure-Aethyläther und Salzsäure. **Succinylchlorid.**

Ammoniakderivate der Bernsteinsäure. Aus der Formel der Aethylenbernsteinsäure: **Ammoniakderivate der Bernsteinsäure.**

$$\begin{matrix}COOH\\|\\C_2H_4\\|\\COOH\end{matrix}$$

ergiebt sich, dass hier die möglichen Ammoniakderivate zahlreicher sind, wie bei den bisher abgehandelten Säuren. Es sind hier nämlich folgende Fälle möglich: 1. Es werden beide Hydroxyle der Kohlensäurereste durch den Ammoniakrest NH_2 substituirt: eigentliches Amid. 2. Es wird nur eines der beiden Hydroxyle durch NH_2 ersetzt: Aminsäure. 3. Es wird ein Wasserstoffatom der Gruppe C_2H_4 durch NH_2 vertreten: Amidosäure. 4. Es wird ausserdem noch Hydroxyl der Kohlensäurereste durch

NH_2 ersetzt: Amidosäureamide. Die Thatsachen entsprechen diesen Voraussetzungen. Die Formeln der bekannten Ammoniakderivate der Bernsteinsäure sind nachstehende:

I.	II.	III.
$CONH_2$	$CONH_2$	$COOH$
C_2H_4	C_2H_4	$C_2H_3NH_2$
$CONH_2$	$COOH$	$COOH$
Succinamid	Succinaminsäure	Amidobernsteinsäure (Asparaginsäure)

IV.

$$\begin{array}{c} CONH_2 \\ | \\ C_2H_3NH_2 \\ | \\ COOH \end{array}$$

Amidobernsteinsäureamid (Asparagin)

Succinamid.

Succinamid: $C_4H_8N_2O_2$, entsteht bei der Einwirkung von Ammoniak auf Bernsteinsäureäthyläther. Weisse Krystalle, in Alkohol und Aether unlöslich, wenig löslich in kaltem, leichter in kochendem Wasser. Verwandelt sich beim Erhitzen in Ammoniak und Succinimid.

Bei der Behandlung mit salpetriger Säure liefert es Bernsteinsäure, Wasser und Stickgas: $C_4H_8N_2O_2 + 2HNO_2 = C_4H_6O_4 + 2H_2O + 4N$.

Succinaminsäure.

Succinaminsäure: $C_4H_7NO_3$, ist im freien Zustande nicht bekannt. Das Silbersalz der Säure erhält man beim Kochen von Succinimidsilber mit sehr verdünntem Ammoniak. In freiem Zustande verwandelt sich die Säure in Succinimid.

Asparaginsäure.

Amidobernsteinsäure (Asparaginsäure): $C_4H_7NO_4$. Kleine, seideglänzende rhombische Krystalle, sich beim Erhitzen zersetzend, in kaltem Wasser und Weingeist schwer, in siedendem Wasser leicht löslich. Dreht in alkalischer Lösung die Polarisationsebene nach links, in saurer Lösung nach rechts. Ist, wie aus ihrer Structurformel (III.) von selbst folgt, eine zweibasische Säure, und liefert in der That zwei Reihen von Salzen: neutrale und saure. Vermag sich aber vermöge des Ammoniakrestes, den sie enthält, auch mit gewissen Basen zu verbinden.

Salpetrige Säure verwandelt sie in Aepfelsäure. Beim Kochen ihres Monoäthers mit Ammoniak geht sie in Asparagin über.

Vorkommen und Bildung.

Ist in der Rübenzuckermelasse enthalten, entsteht bei der Zersetzung der Eiweisskörper durch verdünnte Schwefelsäure, sowie durch Brom bei Gegenwart von Wasser, und bei der Behandlung des Asparagins (siehe unten): ihres Amides, mit Alkalien oder Säuren in der Kochhitze. Auch durch Erhitzen von äpfelsaurem Ammoniak kann Asparaginsäure erhalten werden. Diese Asparaginsäure ist aber optisch inactiv und liefert bei der Behandlung mit salpetriger Säure optisch inactive Aepfelsäure.

Amidobernsteinsäureamid (Asparagin): $C_4 H_8 N_2 O_3 + H_2 O$. Glänzende, farblose, vierseitige rhombische Säulen, in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich, unlöslich in Alkohol und Aether. Wird beim Erhitzen zersetzt. Wie aus seiner Structurformel IV. folgt, enthält es noch eine intacte Carboxylgruppe und verhält sich demgemäss wie eine einbasische Säure. Verbindet sich in der That mit 1 Atom Metall zu salzähnlichen Verbindungen, vermöge der zwei Ammoniakreste, welche es enthält, auch mit Basen und mit Salzen. Beim Kochen mit Wasser schon, leichter beim Kochen mit Alkalien und mit Säuren zerfällt es in Asparaginsäure und Ammoniak, indem NH_2 aus- und OH eintritt: Asparagin.

$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ C_2H_3NH_2 \\ | \\ CONH_2 \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} COOH \\ | \\ C_2H_3NH_2 \\ | \\ COOH \end{array} + NH_3$$

Asparagin — Asparaginsäure

Durch salpetrige Säure wird es unter Entwickelung von Stickstoffgas in Aepfelsäure verwandelt: $C_4H_8N_2O_3 + 2HNO_2 = C_4H_6O_5 + 2H_2O + 4N$. Fermente führen es in Bernsteinsäure über. Lenkt in wässeriger Lösung den polarisirten Lichtstrahl nach links, in Säuren gelöst aber nach rechts ab.

Vorkommen, Bildung und Darstellung. Ist in den Keimen der Spargeln (*Asparagus offic.*), in der Süssholz-, der Altherea-, der Schwarzwurzel (*Scorzonera hispanica*), in den Blättern und Stengeln der Wicken, der Runkelrüben, den Keimen der Getreidekörner, in Erbsen- und Bohnenpflanzen vor der Blüthezeit aufgefunden. Aus dem ausgepressten Safte dieser Pflanzen kann es am Besten durch Dialyse und Abdampfen zur Krystallisation erhalten werden. Kann auch künstlich durch Einwirkung von Ammoniak auf Amidobernsteinsäureäther erhalten werden. Vorkommen, Bildung und Darstellung.

Succinimid: $C_4H_5NO_2 = C_2H_4 \left\{ \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \right\rangle NH$. Dieses Ammoniakderivat der Bernsteinsäure kann als ein Molekül Ammoniak betrachtet werden, in welchem 2 Atome Wasserstoff durch das zweiwerthige Bernsteinsäureradical ersetzt sind, oder als Bernsteinsäureanhydrid, in welchem ein Atom Sauerstoff durch NH ersetzt ist (dieser Anschauung giebt obige Formel Ausdruck). Man erhält das Succinimid durch Erhitzen des Anhydrides in Ammoniakgas, und durch Erhitzen von bernsteinsaurem Ammonium oder Succinamid. Succinaminsäure aus ihren Salzen abgeschieden, verwandelt sich sofort in Succinimid. Succinimid.

Krystallisirt mit 1 Mol. Krystallwasser in schönen rhombischen Tafeln, die an der Luft ihr Krystallwasser verlieren, bei 210° schmelzen und in Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

Bernsteinschwefelsäure. Bernsteinmonosulfonsäure:

$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ C_2H_3SO_2OH \\ | \\ COOH \end{array}$$

Bernsteinschwefelsäure.

entsteht bei der Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Bernsteinsäure und Behandlung des Productes mit Wasser. Schwer krystallisirbare, zerfliessliche, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Masse von stark saurem Geschmack. Zerfällt beim Kochen mit Wasser allmählich in Bernsteinsäure und Schwefelsäure. Die Säure ist dreibasisch und liefert mit 3 At. Metall leicht lösliche neutrale Salze.

Monobrom- u. Dibrombernsteinsäure.

Monobrombernsteinsäure: $C_4H_5BrO_4$, und **Dibrombernsteinsäure:** $C_4H_4Br_2O_4$, bilden sich bei directer Einwirkung von Brom auf Bernsteinsäure in höherer Temperatur und bei stärkerem Drucke. Erstere entsteht, wenn viel, letztere, wenn wenig Wasser gleichzeitig angewendet wird. Es sind beide krystallisirbar und besonders deshalb von Interesse, weil sie der Ausgangspunkt für die Ueberführung der Bernsteinsäure in Oxysäuren: Aepfelsäure und Weinsäure sind.

Gehen bei der Behandlung mit Silberoxyd und Wasser in Aepfelsäure und Weinsäure über.

Behandelt man Monobrombernsteinsäure mit Silberoxyd und Wasser, so findet Austausch des Broms gegen den Wasserrest OH statt, und es entsteht Monoxybernsteinsäure (Aepfelsäure).

$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ CHBr \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} COOH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{array} + HBr$$

Monobrombernsteinsäure Aepfelsäure

Dibrombernsteinsäure in gleicher Weise behandelt, liefert Dioxybernsteinsäure (Weinsäure).

$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ CHBr \\ | \\ CHBr \\ | \\ COOH \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} COOH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CHOH \\ | \\ COOH \end{array}$$

Dibrombernsteinsäure Weinsäure

Beide gebromte Bernsteinsäuren gehen durch Behandlung mit Natriumamalgam wieder in Bernsteinsäure über.

2. Isobernsteinsäure. Aethylidenbernsteinsäure: $\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHCOOH. \\ | \\ COOH \end{array}$

Isobernsteinsäure.

Diese der Aethylenbernsteinsäure im Allgemeinen sehr ähnliche Säure bildet farblose Krystalle, welche schon bei 130° schmelzen, sich viel leichter in Wasser lösen, wie die gewöhnliche Bernsteinsäure, und beim Erhitzen

auf 150° ohne vorgängige Bildung von Anhydrid in Kohlensäure und Propionsäure zerfallen. Scheint bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimirt werden zu können. Liefert leicht krystallisirbare, neutrale und saure Salze. Die Auflösungen der neutralen Salze werden (zum Unterschied von der gewöhnlichen Säure) in ihren wässerigen Lösungen durch Eisenchlorid nicht gefällt.

Ausser einer einfach bromirten Isobernsteinsäure sind weitere Derivate nicht dargestellt.

So wie der Ausgangspunkt für die synthetische Darstellung der Aethylenbernsteinsäure die Betachlorpropionsäure ist (vergl. S. 285 u. 286), so erhält man die Aethylidenbernsteinsäure aus Alphachlorpropionsäure oder Alphajodpropionsäure, indem man aus diesen durch Kochen mit Cyankalium Alphacyanpropionsäure darstellt, und diese mit Kalilauge kocht:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CHCN \\ | \\ COOH \end{matrix} + 2H_2O = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CHCOOH \\ | \\ COOH \end{matrix} + NH_3$$

Alphacyanpropionsäure Aethylidenbernsteinsäure

Pyroweinsäure. (Brenzweinsäure.)

$C_5H_8O_4$

$$C_3H_6\begin{cases} COOH \\ COOH \end{cases} = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CHCOOH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix}$$

Wahrscheinliche Structurformel

Nach dieser Formel wäre die Pyroweinsäure nicht der Aethylen-, sondern der Aethylidenbernsteinsäure homolog. Brenzweinsäure.

Kleine, rhombische Säulen, die schon bei 112° C. schmelzen und bei 190° C. sieden, wobei sie theilweise in Anhydrid übergehen. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether, aber auch in Salzsäure, Salpetersäure und Essigsäure ohne Zersetzung. Bei Gegenwart von Uranoxydsalzen zerfallen ihre Lösungen im Sonnenlichte in Kohlensäure und Buttersäure. Mit Basen bildet sie zwei Reihen, in Wasser meist löslicher Salze, von welchen die sauren leicht, die neutralen schwierig krystallisiren.

Bildung und Darstellung. Entsteht am Einfachsten aus drei isomeren Säuren: Itaconsäure, Citraconsäure und Mesaconsäure, die 2 At. H weniger enthalten, wie die Brenzweinsäure, bei der Einwirkung von H *in statu nascendi*: Bildung und Darstellung.

$$C_5H_6O_4 + 2H = C_5H_8O_4$$

Itaconsäure Brenzweinsäure

Weiterhin bei der Destillation der Weinsäure (s. d.) und des Weinsteins, beim Schmelzen von Gummigutt mit Aetzkali und endlich, was für ihre oben adoptirte Structur geltend gemacht wird, auf synthetischem Wege durch Kochen von Propylencyanid mit Alkalien:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHCN \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CN \end{array} + 4H_2O = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHCOOH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{array} + 2NH_3$$

Propylencyanid Pyroweinsäure

Um sie darzustellen, erhitzt man ein Gemenge von Weinstein und Bimsstein allmählich in einer Retorte, und versetzt das Destillat mit Wasser, worin die Brenzweinsäure sich löst, und daraus durch Abdampfen krystallisirt erhalten wird.

Destillirt man Brenzweinsäure mit Phosphorchlorid, so erhält man

Brenzweinsäureanhydrid.

Brenzweinsäureanhydrid: $C_3H_6\begin{cases}CO\\CO\end{cases}>O$, als ein farbloses, anfangs süsslich, dann scharf und sauer schmeckendes, in Alkohol lösliches Liquidum, welches sich bei 230° C. ohne Zersetzung verflüchtigt. Reagirt neutral und geht bei längerer Berührung mit Wasser in Brenzweinsäure über.

Amidopyroweinsäure.

Amidopyroweinsäure. (Glutaminsäure): $C_3H_5NH_2\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$ ist neben Amidobernsteinsäure in der Runkelrübenmelasse enthalten, und bildet sich auch neben letzterer Säure als Product der Zersetzung der Eiweisskörper durch Schwefelsäure.

Glänzende, farblose Rhombenoctaëder, bei 140° unter partieller Zersetzung schmelzend. Schmeckt und reagirt stark sauer, schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in kochendem, so gut wie unlöslich in Alkohol und Aether. Die Salze sind wenig studirt. Durch Behandlung mit salpetriger Säure liefert sie eine nur schwierig krystallisirbare stickstofffreie Säure (Glutarsäure), die wahrscheinlich $C_5H_8O_5$ und daher der Aepfelsäure homolog ist.

Substitutionsproducte der Brenzweinsäure.

Als Substitutionsproducte der Brenzweinsäure sind gewisse Säuren zu betrachten, die man nicht direct aus Brenzweinsäure, sondern durch Addition von Brom zu Itaconsäure, Citraconsäure und Mesaconsäure erhalten hat, und die nach ihrer Zusammensetzung als

$C_5H_6Br_2O_4$
Dibrombrenzweinsäure

betrachtet werden können.

Man hat sie Ita-, Citra- und Mesadibrombrenzweinsäure genannt, da sie in der That nur isomer, aber nicht identisch sind.

Durch Behandlung mit Natriumamalgam gehen aber alle drei Säuren in gewöhnliche Brenzweinsäure über.

Adipinsäure.

$C_6H_{10}O_4$.

$$C_4H_8\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases} = \begin{array}{c}COOH\\|\\(CH_2)_4\\|\\COOH\end{array}$$

Glasglänzende prismatische Krystalle, bei 148° bis 149° schmelzend und bei dieser Temperatur theilweise sublimirend. In kaltem Wasser wenig, in kochendem, sowie in Alkohol und Aether leicht löslich. Liefert Salze, von denen das Ammoniumsalz durch seine eminente Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet ist. Adipinsäure.

Von weiteren Derivaten der Adipinsäure sind Dibromadipinsäure $C_6H_8Br_2O_4$ und Monobromadipinsäure $C_6H_9BrO_4$ dargestellt. Erstere soll, mit Alkalien gekocht, die der Weinsäure homologe Adipoweinsäure $C_6H_{10}O_6$, letztere in gleicher Weise behandelt, die der Aepfelsäure homologe Adipoäpfelsäure $C_6H_{10}O_5$ liefern.

Die Adipinsäure wird durch Kochen der Sebacinsäure (s. unten), mit Salpetersäure neben Bernsteinsäure erhalten; sie bildet sich ausserdem bei der Einwirkung von Wasserstoff *in statu nascendi* auf Muconsäure (s. unter Schleimsäure) und wurde synthetisch durch Behandlung von 2 Mol. Betajodpropionsäure mit 1 Mol. fein vertheiltem metallischen Silber dargestellt:

$$\frac{\begin{array}{c}COOH\\|\\CH_2\\|\\CH_2J\end{array}}{\begin{array}{c}CH_2J\\|\\CH_2\\|\\COOH\end{array}} + 2\,Ag = 2\,AgJ + \begin{array}{c}COOH\\|\\CH_2\\|\\CH_2\\|\\CH_2\\|\\CH_2\\|\\COOH\end{array}$$

2 Mol. Betajodpropionsäure 1 Mol. Adipinsäure

Diese Synthese macht die oben gegebene Structur der Adipinsäure wahrscheinlich.

Durch gleiche Behandlung von Alphabrompropionsäure hat man eine der Adipinsäure isomere syrupartige Säure erhalten.

Suberinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Brassylsäure, Roccellsäure.

Diese fünf Säuren der Bernstein- oder Oxalsäurereihe sind noch sehr unvollkommen studirt. Alle mit Ausnahme der Roccellsäure entstehen gemeinschaftlich neben Bernsteinsäure und Kohlensäure bei der Oxydation der fetten Säuren, oder der Oelsäure mittelst Salpetersäure. Höhere Säuren der Reihe.

Korksäure.

Korksäure; Suberinsäure: $C_8H_{14}O_4$. Diese Säure bildet sich bei der Behandlung der Korksubstanz mit Salpetersäure, aber ebenso auch bei der Oxydation der fetten Säuren, der Oelsäure, des Wachses mit demselben Oxydationsmittel, endlich beim Kochen von Palmitolsäure (s. S. 225) mit rother rauchender Salpetersäure. Bei letzterer Reaction scheint auch ihr Aldehyd: $C_8H_{14}O_2$, gebildet zu werden. Weisse, bei 125° bis 129° C. schmelzende Krystallkörner, in kochendem Wasser leicht, ebenso in Alkohol und Aether löslich, wenig löslich in kaltem Wasser. Soll bei höherer Temperatur unzersetzt destilliren. Beim Erhitzen mit Aetzbaryt liefert sie Hexan: C_6H_{14}. Man kennt nur neutrale Salze dieser Säure.

Azelsäure.

Azelainsäure; Azelsäure: $C_9H_{16}O_4$. Diese auch als Lepargylsäure, Anchoinsäure bezeichnete Säure wurde ausser durch Oxydation der Fette u. s. w. mit Salpetersäure, auch bei der Oxydation des Ricinusöles und bei der Behandlung von Stearolsäure (vergl. S. 226) mit rother rauchender Salpetersäure erhalten. Glänzende, bei 105° C. schmelzende Krystallblätter, wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem, löslich in Alkohol und Aether. Die Lösungen reagiren sauer. Auch diese Säure sublimirt in höherer Temperatur unverändert. Ihre Salze sind noch wenig untersucht.

Sebacinsäure.

Sebacinsäure; Brenzölsäure: $C_{10}H_{18}O_4$, bildet sich bei der trockenen Destillation der Oelsäure, des Oleins und aller oleinhaltigen Fette, beim Schmelzen von Ricinölsäure mit Kalihydrat, und bei der Oxydation der Fette, des Wachses und des Walrathes mit Salpetersäure. Farblose, glänzende, bei 127° schmelzende Krystallblättchen, in ihren Lösungsverhältnissen den vorigen Säuren gleichend. Es sind nur neutrale Salze dieser Säure bekannt. Eine aus dem Jalappenharz durch Behandlung mit Salpetersäure dargestellte, gleich zusammengesetzte Säure: die Ipomsäure, scheint mit der Sebacinsäure nur isomer zu sein. Sie schmilzt schon bei 104° C.

Brassylsäure.

Brassylsäure: $C_{11}H_{20}O_4$, entsteht durch Einwirkung rother rauchender Salpetersäure auf die aus Erucasäure erhaltene Behenolsäure (vgl. S. 226). Ist der Sebacinsäure sehr ähnlich. Schmilzt bei 108° C. Auch direct kann sie aus Erucasäure erhalten werden.

Roccellsäure.

Die **Roccellsäure:** $C_{17}H_{32}O_4$, aus *Roccella tinctoria*, einer zur Bereitung des Lackmus dienenden Flechte, gehört der empirischen Formel nach ebenfalls in diese Reihe. Prismatische Krystalle, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Bei 132° schmelzend, stärker erhitzt sich zersetzend.

C. Zweiwerthige Säuren der Formel $C_nH_{2n-4}O_4$.

Diese Säuren stehen zu den Säuren der Oxalsäurereihe in einer ähnlichen Beziehung wie die Säuren der Oelsäurereihe zu den fetten Säuren. Sie enthalten nämlich bei gleicher Werthigkeit und Basicität zwei Atome Wasserstoff weniger. Sie sind daher in demselben Sinne als ungesättigte oder lückenhafte Verbindungen aufzufassen, wie die Säuren der Oelsäurereihe. Hier wie dort umgeht man aber die Annahme freier Affinitäten durch jene der partiellen doppelten Bindung der Kohlenstoffatome. In diese Reihe gehören:

Fumarsäure	$C_4H_4O_4$
Maleïnsäure	isomer
Itaconsäure	$C_5H_6O_4$
Citraconsäure	isomer
Mesaconsäure	"
Paraconsäure	"

Alle diese Säuren sind zweiwerthig und zweibasisch, d. h. enthalten zwei extraradicale Wasserstoffatome, jedes derselben einer Carboxylgruppe angehörend. Aehnlich den Säuren der Oelsäurereihe vereinigen sie sich direct mit 1 Mol. (2 At.) Wasserstoff, und gehen dadurch in die Säuren der Oxalsäurereihe mit gleichem Kohlenstoffgehalte über; auch mit 1 Mol. (2 At.) Brom vereinigen sie sich meist direct analog den Säuren der Oelsäurereihe.

Fumarsäure und Maleïnsäure.

$C_4H_4O_4$

Da diese beiden isomeren Säuren zweiwerthige zweibasische Säuren sind, und demgemäss die Carboxylgruppe zweimal enthalten, so ist die weiter aufgelöste Formel beider $C_2H_2\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$ und es kann der Grund ihrer Verschiedenheit nur in der Structur des Kohlenwasserstoffs C_2H_2 liegen. Für diesen aber sind nur zwei Isomeriefälle theoretisch möglich, nämlich:

I.		II.
CH	und	CH_2
|		|
CH		C

Das Verhalten beider Säuren macht für beide Säuren untenstehende Structurformeln wahrscheinlich:

I.			II.		
COOH		COOH	COOH		COOH
|		‖	|		|
CH .	oder	CH	CH_2	oder	CH_2
|		|	|		‖
CH .		CH	C . .		C
|		‖	|		‖
COOH		COOH	COOH		COOH
Fumarsäure			Maleïnsäure		

Fumarsäure: $C_2H_2 \begin{cases} COOH \\ COOH \end{cases}$,

Fumarsäure. kleine gestreifte Prismen, in Wasser etwas, in Alkohol und Aether leicht löslich, von stark saurem Geschmack. Sublimirt auf 200° erhitzt, aber verwandelt sich dabei in die isomere Maleïnsäure; auf 260° erhitzt geht sie in Maleïnsäureanhydrid über. Durch Wasserstoff *in statu nascendi* und beim Erhitzen mit Jodwasserstoff nimmt sie 2 Atome Wasserstoff auf und verwandelt sich in Bernsteinsäure:

$$C_4H_4O_4 + 2H = C_4H_6O_4$$

Fumarsäure Bernsteinsäure

Mit Brom zusammengebracht liefert sie durch Addition von 2 Atomen Brom Dibrombernsteinsäure: $C_4H_4Br_2O_4$. Die Fumarsäure liefert zwei Reihen von Salzen: neutrale und saure. Das in Wasser unlösliche neutrale Silbersalz explodirt beim Erhitzen wie Schiesspulver. Wegen der Unlöslichkeit dieses Salzes entsteht auch noch in sehr verdünnten Fumarsäurelösungen durch Silbersalze ein Niederschlag.

Vorkommen und Bildung. Vorkommen und Bildung. Fumarsäure ist als Bestandtheil vieler Pflanzen nachgewiesen. So in Fumariaarten, in *Corydalis bulbosa*, in vielen Flechten, einigen Pilzen, namentlich den sogenannten Champignons, und in *Glaucium lutëum*.

Am Leichtesten gewinnt man die Fumarsäure aus Aepfelsäure, welche sich beim Erhitzen auf 150° in Fumarsäure und Wasser spaltet:

$$C_4H_6O_5 = C_4H_4O_4 + H_2O$$

Aepfelsäure Fumarsäure

Sie entsteht ausserdem beim Erhitzen von Dibrom- und Isodibrombernsteinsäure mit Jodkalium, beim Schmelzen von Bernsteinsulfonsäure mit Aetzkali, beim Kochen von Maleïnsäure mit verdünnter Schwefelsäure, beim Erhitzen der letztgenannten Säure mit Brom- oder Jodwasserstoff, endlich bei längerem Erhitzen der Maleïnsäure bei 130°. Von Derivaten der Fumarsäure sind das Anhydrid, das Chlorid, ein Amid und eine Sulfonsäure dargestellt. Letztere aber ist identisch mit Bernsteinsulfonsäure.

Maleïnsäure: $C_2H_2 \begin{cases} COOH \\ COOH \end{cases}$.

Maleïnsäure. Diese Säure entsteht bei dem Erhitzen der Fumarsäure auf 200°, während Maleïnsäure umgekehrt, längere Zeit auf 130° erhitzt, in Fumarsäure zurückverwandelt wird. Die beiden Säuren lassen sich also nach Willkür ineinander überführen. Als Bestandtheil lebender Organismen ist diese Säure nicht nachgewiesen.

Farblose Säulen, leicht löslich in Wasser, ebenso aber auch in Alkohol und Aether. Verwandelt sich beim Erhitzen auf 160° in Maleïnsäureanhydrid, welches bei 196° siedet und unzersetzt überdestillirt. Liefert ebenso wie die Fumarsäure mit Wasserstoff Bernsteinsäure, und mit Brom die der Dibrombernsteinsäure isomere Isodibrombernstein-

säure. Giebt beim Kochen mit neutralem schwefligsaurem Kalium Maleïnsulfonsäure, welche aber mit Bernstein- und Fumarsulfonsäure identisch ist.

Brommaleïnsäure: $C_4H_3BrO_4$ und die damit isomere Isobrommaleïnsäure entstehen beim Kochen der Barytsalze der Dibrom- und Isodibrombernsteinsäure mit Wasser. Beide werden durch Wasserstoff *in statu nascendi* in Bernsteinsäure verwandelt. Auch eine Chlormaleïnsäure $C_4H_3ClO_4$ ist, aber nicht direct, sondern durch Erwärmen von Weinsäure mit Phosphorchlorid, wobei zunächst das Chlorid der Säure entsteht, dargestellt.

Bei der Electrolyse liefern Fumarsäure und Maleïnsäure am + Pole Acetylen C_2H_2, Kohlensäure und Wasserstoffgas, am — Pole Bernsteinsäure.

Itaconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure, Paraconsäure. $C_5H_6O_4$.

Da alle diese Säuren zweibasisch und zweiwerthig sind, so ist ihre weiter aufgelöste Formel $C_3H_4\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$ zu schreiben, und der Grund ihrer Verschiedenheit in der Structur des Kohlenwasserstoffes C_3H_4 zu suchen. Unter der Annahme ungesättigter Affinitäten und der weiteren, dass sich die beiden Carboxyle an den Enden der Ketten befinden, sind zunächst vier isomere Säuren möglich, welche in nachstehenden Structurformeln ihren Ausdruck finden:

I.	II.	III.	IV.
COOH	COOH	COOH	COOH
CH_2	C . .	CH .	CH .
C . .	CH_2	CH .	CH_2
CH_2	CH_2	CH_2	CH .
COOH	COOH	COOH	COOH

es sind nicht genügende Anhaltspunkte gegeben, um mit Sicherheit zu entscheiden, welche dieser Structuren den vier isomeren Säuren zukommen.

Itaconsäure: $C_3H_4\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$,

entsteht bei der trockenen Destillation der Citronensäure, aber auch, wenn Citraconsäure längere Zeit auf 100° erwärmt wird. Itaconsäure.

Farblose, bei 161° schmelzende Rhombenoctaëder, in 15 Thln. kalten Wassers, leichter in heissem löslich. Zerfällt bei der trockenen Destillation in Wasser und Citraconsäureanhydrid. Vereinigt sich mit Wasserstoff *in statu nascendi* zu Pyroweinsäure:

$$\underset{\text{Itaconsäure}}{C_5H_6O_4} + 2\,H = \underset{\text{Pyroweinsäure}}{C_5H_8O_4}$$

mit Chlor und Brom zu Substitutionsderivaten der Pyroweinsäure.

Citraconsäure: $C_3H_4\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$,

Citraconsäure.

bildet sich neben Itaconsäure bei der trockenen Destillation der Citronensäure, und bei der Destillation der Itaconsäure selbst. Es geht das Anhydrid der Citraconsäure über, welches sich mit Wasser und an feuchter Luft in die Säure verwandelt.

Vierseitige, zerfliessliche Säulen, bei 80° schmelzend. Geht bei 100° langsam, beim Erhitzen der wässerigen Lösung auf 130° im zugeschmolzenen Rohre rasch in Itaconsäure über. Verhält sich gegen Wasserstoff und Brom wie die Itaconsäure.

Mesaconsäure: $C_3H_4\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$,

Mesaconsäure.

entsteht beim Kochen einer verdünnten wässerigen Lösung von Citraconsäure mit Salpetersäure, auch beim Erwärmen von Citraconsäure mit concentrirter Jodwasserstoffsäure auf 100°.

Feine glänzende Nadeln, die in kaltem Wasser schwer löslich sind, bei 208° schmelzen und in höherer Temperatur theilweise sublimiren. Auch diese Säure verhält sich gegen Wasserstoff und gegen Brom genau so, wie die vorigen.

Paraconsäure: $C_3H_4\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$,

Paraconsäure.

entsteht bei der Zersetzung von Itamonochlorpyroweinsäure mit Wasser.

Krystallisirt schwierig, ist leicht löslich, schmilzt bei 70°, liefert bei der trockenen Destillation Citraconsäureanhydrid. Ueber ihr Verhalten zu Wasserstoff und zu Brom ist nichts bekannt. Bei der Behandlung mit Bromwasserstoff liefert sie Itamonobrompyroweinsäure.

Alle aus der vorgenannten Säure erhaltenen Bromsubstitutionsderivate der Pyroweinsäure, unter sich nur isomer (Citra-, Ita-, Mesadibrompyroweinsäure etc., Citra-, Ita-, Mesa-, Monochlorpyroweinsäure), liefern bei der Behandlung mit Wasserstoff in statu nascendi eine und dieselbe Pyroweinsäure.

Itadibrompyroweinsäure liefert mit Natriumcarbonat gekocht unter Bildung von Bromnatrium

Aconsäure.

Aconsäure: $C_5H_4O_4$, eine einbasische krystallisirbare leicht lösliche Säure.

Citra- und Mesadibrompyroweinsäure zerfallen beim Kochen mit Alkalien in Monobromcrotonsäure (vgl. S. 219) unter Abspaltung von Kohlensäure und Bromwasserstoff.

D. Dreiwerthige zweibasische Säuren der Formel $C_nH_{2n-2}O_5$.

Oxysäuren der Oxalsäurereihe.

Wir messen die Werthigkeit der Alkohole und der Säuren an der Anzahl extraradicaler Wasserstoffatome, welche sie enthalten, oder im Sinne der neueren Theorie: an der Anzahl der Hydroxyle oder Wasserreste; die Basicität der Säuren dagegen an der Anzahl der Carboxyle oder Kohlensäurereste. Dreiwerthige zweibasische Säuren sind demnach solche Säuren, welche drei Hydroxyle, aber nur zwei Carboxyle enthalten, bei welchen also zwei Hydroxyle mit dem Radical der Kohlensäure CO in Verbindung stehen, während das dritte (sogenannte alkoholische) Hydroxyl direct an einen Kohlenwasserstoff gelagert ist. In die Reihe der dreiwerthigen zweibasischen Säuren von der obigen allgemeinen Formel gehören:

Oxymalonsäure	$C_3H_4O_5$
Oxybernsteinsäure	$C_4H_6O_5$
Oxypyroweinsäure	$C_5H_8O_5$
Oxyadipinsäure	$C_6H_{10}O_5$

Einige kohlenstoffreichere sind sehr unvollkommen studirt. Diese Säuren enthalten 1 Atom Sauerstoff mehr wie die Säuren der Oxalsäurereihe mit gleichem Kohlenstoffgehalte, und stehen daher zu den letzteren in einer ganz ähnlichen Beziehung, wie die Säuren der Milchsäurereihe zu den fetten Säuren. Sowie die Säuren der Milchsäurereihe als fette Säuren betrachtet werden können, in welchen 1 Atom extraradicalen Wasserstoffs durch OH vertreten ist, so kann man sich die in Frage stehenden Säuren aus den Säuren der Oxalsäurereihe auf gleiche Weise entstanden denken. Für die Richtigkeit dieser Auffassung spricht die Bildungsweise und die leichte Ueberführbarkeit beider Säurereihen in einander.

Die Derivate dieser Säuren kommen mit jenen der übrigen mehrbasischen Säuren überein. Sie liefern als zweibasische Säuren zwei Reihen von Salzen, neutrale und saure; ausserdem lässt sich der Wasserstoff des dem Alkoholreste angehörigen Hydroxyls durch organische, namentlich Säureradicale vertreten. Isomerien kommen in dieser Reihe ebenfalls vor.

Oxymalonsäure (Tartronsäure).

$C_3H_4O_5$

$$CH\begin{cases}OH\\COOH\\COOH\end{cases} = \begin{matrix}COOH\\|\\CHOH\\|\\COOH\end{matrix}$$

Diese Säure ist direct aus Malonsäure noch nicht dargestellt, kann aber aus der von der Amidomalonsäure derivirenden Mesoxalsäure (vgl. Tartronsäure.

S. 283) erhalten werden. Am Leichtesten gewinnt man sie aus Nitroweinsäure (s. weiter unten), welche schon beim Verdunsten ihrer wässerigen Lösung sich unter Freiwerden von Stickoxyd und Kohlensäure in Tartronsäure verwandelt. Aus Mesoxalsäure erhält man sie durch Behandlung derselben mit Wasserstoff in *statu nascendi*, eine Bildungsweise, welche die Structur beider Säuren darlegt:

$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ CO \\ | \\ COOH \end{array} + 2H = \begin{array}{l} COOH \\ | \\ CHOH \\ | \\ COOH \end{array}$$

Mesoxalsäure Oxymalonsäure

Grosse, farblose, prismatische Krystalle, die bei 175⁰ schmelzen, und sich dabei in Wasser, Kohlensäure und Glycolsäureanhydrid (vgl. S. 261) zersetzen.

Die Säure liefert zwei Reihen krystallisirbarer Salze.

Oxybernsteinsäure. Aepfelsäure.

$C_4H_6O_5$

$$C_2H_3\begin{cases} OH \\ COOH \\ COOH \end{cases} = \begin{array}{l} COOH \\ | \\ C_2H_3OH \\ | \\ COOH \end{array}$$

Aepfelsäure. Krystallisirt nur schwierig in blumenkohlartig gruppirten Nadeln, die an der Luft alsbald wieder zerfliessen. Gewöhnlich erscheint sie als eine syrupartige, halbdurchsichtige, sehr sauer schmeckende Masse, die in Wasser und Alkohol leicht löslich ist, und aus der Luft begierig Wasser anzieht. Die krystallisirte Säure schmilzt bei 83⁰ C. und zersetzt sich in höherer Temperatur; sie ist demnach nicht flüchtig. Die wässerige Lösung lenkt die Polarisationsebene nach links ab. Salpetersäure verwandelt sie in Oxalsäure; Chromsäure oder chromsaures Kalium in der Kälte in Malonsäure (vergl. S. 282), Kalihydrat in Oxalsäure und Essigsäure, unter Freiwerden von Wasserstoffgas:

$$C_4H_6O_5 + H_2O = C_2H_2O_4 + C_2H_4O_2 + 2H$$

Aepfelsäure Oxalsäure Essigsäure

Durch Reduction geht sie in Bernsteinsäure über. Diese Reduction kann bewirkt werden durch Jodwasserstoff:

$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ C_2H_3OH \\ | \\ COOH \end{array} + 2HJ = \begin{array}{l} COOH \\ | \\ C_2H_4 \\ | \\ COOH \end{array} + H_2O + 2J$$

Aepfelsäure Bernsteinsäure

Gährung der Aepfelsäure. oder durch Fermente. Letztere verwandeln äpfelsauren Kalk in bernsteinsauren, buttersauren und essigsauren Kalk unter Entwickelung von Kohlensäuregas. Dieses Verhalten der Aepfelsäure (des äpfelsauren

Kalks) benutzt man zu einer vortheilhaften Darstellungsweise der Bernsteinsäure. Durch Behandlung mit Bromwasserstoff verwandelt sich die Aepfelsäure in Monobrombernsteinsäure: $C_4H_6O_5 + HBr = C_4H_5BrO_4 + H_2O$. Die Monobrombernsteinsäure aber verwandelt sich beim Erhitzen in Fumarsäure: $C_4H_5Br_2O_4 = HBr + C_4H_4O_4$. Bei der Behandlung mit Natriumamalgam geht diese Monobrombernsteinsäure in Bernsteinsäure über, bei der Behandlung mit Silberoxyd und Wasser in inactive Aepfelsäure.

Beim Erhitzen der Aepfelsäure über 180° C. destillirt Wasser, Maleïnsäure und Maleïnsäureanhydrid über, im Rückstand bleibt Fumarsäure. Erhitzt man äpfelsauren Kalk mit Phosphorchlorid, so erhält man Fumarylchlorid.

Aepfelsaure Salze. Die Aepfelsäure bildet mit 2 und 1 Mol. Metall zwei Reihen von Salzen: neutrale und saure. Beim Erhitzen über 200° C. verlieren die äpfelsauren Salze Wasser, und gehen in fumarsaure Salze über. Aepfelsaure Salze.

Saures äpfelsaures Ammonium: $C_4H_5(NH_4)O_5$. Grosse, schöne, wasserhelle, in Wasser leicht lösliche, in Alkohol und Aether unlösliche monokline Prismen. Ihre Lösung dreht die Polarisationsebene nach links. Saures äpfelsaures Ammonium.

Saures äpfelsaures Calcium: $\left.\begin{matrix} C_4H_6O_5 \\ C_4H_4O_5 \end{matrix}\right\} Ca''$. Rhombische, glänzende, in heissem Wasser leicht lösliche Prismen, unlöslich in Alkohol. Man erhält dieses Salz durch Auflösen des neutralen Kalksalzes in Salpetersäure. Die aus Wasser sich ausscheidenden Krystalle zeigen niemals hemiëdrische Flächen, wohl aber die aus der Salpetersäure beim Erkalten sich ausscheidenden. Saures äpfelsaures Calcium.

Neutrales äpfelsaures Calcium: $C_4H_4Ca''O_5$. Krystallisirt mit 2 Mol. Krystallwasser in glänzenden grossen Schuppen, mit 1 Mol. Krystallwasser in weissen, körnigwarzigen Massen. Mit Bierhefe und Wasser versetzt, geht dieses Salz bei mittlerer Temperatur in bernsteinsauren, essigsauren und buttersauren Kalk über. Es ist in Wasser löslich. Neutrales äpfelsaures Calcium.

Aepfelsaures Blei: $C_4H_4Pb''O_5$. Durch Fällung eines äpfelsauren Salzes mit Bleioxydsalzen erhalten, ein weisser, käsiger Niederschlag, der sich nach einiger Zeit in der Flüssigkeit in concentrisch gruppirte Nadeln verwandelt. In kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser leichter löslich. Unter Wasser schmilzt er zu einer pflasterartigen Masse, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Aepfelsaures Blei.

Aepfelsaures Eisen. Dieses Salz ist im *Extractum Ferri pomatum* der Pharmacopöen enthalten, welches durch Auflösen von reiner Eisenfeile in unreifem Aepfelsafte, Abdampfen der Lösung, Aufnehmen des Rückstandes in Wasser, und abermaliges Verdunsten bis zur Extractconsistenz dargestellt wird. Aepfelsaures Eisen.

Auch Methyl- und Aethyläther und Aethersäuren der Aepfelsäure sind dargestellt: Aether und Aethersäuren der Aepfelsäure.

Aepfelsäure-Aethyläther $\left\{\begin{matrix} CO\,OC_2H_5 \\ C_2H_3\,OH \\ CO\,OC_2H_5 \end{matrix}\right.$

mit Acetylchlorid behandelt liefert den

Acetyläpfelsäure-Aethyläther $\left\{\begin{matrix} CO\,OC_2H_5 \\ C_2H_3\,OC_2H_3O, \\ CO\,OC_2H_5 \end{matrix}\right.$

Acetyl-äpfelsäure-Aethyläther.

eine Verbindung, welche den Beweis liefert, dass die Aepfelsäure ausser den zwei durch Metalle vertretbaren H-Atomen noch ein drittes durch organische Radicale vertretbares enthält, somit eine dreiwerthige zweibasische Säure ist.

Vorkommen, Bildung und Darstellung.

Vorkommen, Bildung und Darstellung. Die Aepfelsäure gehört zu den verbreitetsten Säuren des Pflanzenreiches. Von anderen Pflanzensäuren begleitet, findet sie sich in vielen fleischigen Früchten, den Aepfeln, den Vogelbeeren, dem Safte der Schlehen, des Sauerdorns, des Hollunders; sie ist im Hauslauch, in den Pflaumen, Kirschen, Johannis-, Stachel- und Himbeeren, und noch in vielen anderen Pflanzen und Pflanzenfrüchten in grösserer oder geringerer Menge enthalten. Meist ist sie darin als saures Kalium- oder Calciumsalz enthalten; je mehr die Frucht ihrer Reife entgegengeht, desto mehr scheint die Säure durch Basen gesättigt zu werden. Die Aepfelsäure kann aber auch künstlich dargestellt werden und zwar aus dem Asparagin (s. S. 289) und der Asparaginsäure (s. S. 288) durch Behandlung mit salpetriger Säure. Die durch Erhitzen des sauren äpfelsauren Ammoniums erhaltene optisch-inactive Asparaginsäure liefert in gleicher Weise behandelt, ebenfalls Aepfelsäure, allein die so künstlich dargestellte Aepfelsäure weicht in ihren Eigenschaften in mehreren Punkten ab, und ist optisch unwirksam. Auch Krystallform und Schmelzpunkt sind verschieden, so wie auch einige Salze der beiden Säuren, namentlich das Ammonium- und Calciumsalz, ein etwas verschiedenes Verhalten zeigen. Die mit solcher Säure bereiteten Salze sind ebenfalls optisch unwirksam.

Die Aepfelsäure ist aus Asparagin künstlich darstellbar.

Die aus optisch inactiver Asparaginsäure künstlich dargestellte Säure und ihre Salze sind optisch unwirksam und zeigen auch sonst noch Verschiedenheiten.

Auch aus Monobrombernsteinsäure erhält man durch Kochen mit Silberoxyd und Wasser Aepfelsäure:

$$\begin{matrix} COOH \\ | \\ C_2H_3Br \\ | \\ COOH \end{matrix} + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O = \begin{matrix} COOH \\ | \\ C_2H_3OH \\ | \\ COOH \end{matrix} + HBr$$

Monobrombernsteinsäure Aepfelsäure

Diese Bildungsweise, so wie das sonstige Verhalten der Aepfelsäure lassen über ihre Structur keinen Zweifel, und rechtfertigen ihre Bezeichnung als Oxybernsteinsäure. Die so erhaltene Aepfelsäure ist aber ebenfalls optisch inactiv, und auch in ihren Eigenschaften etwas von der gewöhnlichen Säure abweichend. Durch Behandlung endlich von Weinsäure mit Jodwasserstoff kann ebenfalls Aepfelsäure erhalten werden:

Wird auch aus Bernsteinsäure und Weinsäure erhalten.

$$\underset{\text{Weinsäure}}{C_4H_6O_6} + 2\,HJ = \underset{\text{Aepfelsäure}}{C_4H_6O_5} + 2\,J + H_2O$$

gewöhnlich wird aber dabei viel Bernsteinsäure gebildet.

Die Salze der optisch-unwirksamen Aepfelsäure zeigen niemals hemiëdrisch ausgebildete Flächen.

Einfachste Darstellung der Aepfelsäure.

Am einfachsten erhält man die Aepfelsäure aus Vogelbeersaft (*Sorbus aucuparia*), jedoch nur aus dem Safte noch unreifer Beeren: man sättigt denselben nahezu mit Kalkmilch und kocht, wobei sich neutraler äpfelsaurer Kalk abscheidet. Das Kalksalz trägt man in warme verdünnte Salpetersäure ein,

bis es gelöst ist, und erhält dann beim Erkalten sauren äpfelsauren Kalk, welchen man durch Fällen mit Bleioxyd in äpfelsaures Bleioxyd verwandelt. Dieses, durch Schwefelwasserstoff zerlegt, liefert die freie Aepfelsäure.

Malamid. **Amid der Aepfelsäure:** $C_4H_8N_2O_3 = \begin{cases} CONH_2 \\ C_2H_3OH. \\ CONH_2 \end{cases}$

Wohlausgebildete Krystalle, löslich in Wasser und verdünntem Weingeist. Besitzt nicht die Fähigkeit, mit Metallen salzartige Verbindungen zu bilden, und zerfällt beim Kochen mit Alkalien sehr rasch in äpfelsaures Salz und Ammoniak. Wird erhalten durch Einwirkung von weingeistigem Ammoniak auf Aepfelsäureäthyläther. Ist isomer mit Asparagin. Malamid.

Malaminsäure: $C_4H_7NO_4 = \begin{array}{c} COOH \\ | \\ C_2H_3OH \\ | \\ CONH_2 \end{array}$

ist nur in Form ihres Aethyläthers bekannt, welchen man beim Einleiten von Ammoniak in die weingeistige Auflösung des Aepfelsäureäthyläthers in grossen blättrigen Krystallen erhält, und scheint als Zersetzungsproduct der Eiweisskörper durch Brom bei Gegenwart von Wasser neben Asparaginsäure aufzutreten. Die Malaminsäure ist der Asparaginsäure isomer. Malaminsäure.

Das Verhältniss dieser Verbindungen ergiebt sich ohne weiteres aus nachstehenden Structurformeln:

Malamid	Asparagin	Malaminsäure	Asparaginsäure
$\begin{cases} CONH_2 \\ C_2H_3OH \\ CONH_2 \end{cases}$	$\begin{cases} CONH_2 \\ C_2H_3NH_2 \\ COOH \end{cases}$	$\begin{cases} COOH \\ C_2H_3OH \\ CONH_2 \end{cases}$	$\begin{cases} COOH \\ C_2H_3NH_2 \\ COOH \end{cases}$

Die Malaminsäure ist demnach zweiwerthig einbasisch, die Asparaginsäure zweiwerthig zweibasisch. Das Asparagin enthält noch eine Carboxylgruppe und verhält sich demgemäss als einbasische Säure, das Malamid dagegen besitzt die Fähigkeit mit Metallen Salze zu bilden nicht, da es keine Carboxylgruppe mehr enthält.

Die höheren Glieder der Reihe:

Oxypyroweinsäure: $C_5H_8O_5 = \begin{array}{c} COOH \\ | \\ C_3H_5OH \\ | \\ COOH \end{array}$

farblose, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche, bei 135° schmelzende Krystalle, und Oxypyroweinsäure.

Oxyadipinsäure (Adipomalsäure): $C_6H_{10}O_5 = C_4H_7OH \begin{matrix} COOH \\ \\ COOH \end{matrix}$

Oxyadipinsäure.

leicht lösliche, klebrige und allmählich krystallisirende Masse, — sind noch sehr unvollkommen studirt.

Erstere Säure erhält man beim Kochen von Glyceryloxycyanid (Dicyanhydrid) mit Kalilauge, letztere bei der Behandlung von Monobromadipinsäure mit Alkalien. Isomer mit Oxypyroweinsäure sind: Itamalsäure, Citramalsäure, Mesamalsäure und Glutarsäure (vergl. S. 292). Sie bieten kein besonderes Interesse dar.

E. Vierwerthige zweibasische Säuren der Formel $C_nH_{2n-2}O_6$.

Weinsäure. Dioxybernsteinsäure.

$$C_4H_6O_6$$

$$C_2H_2 \begin{cases} (OH)_2 \\ (COOH)_2 \end{cases} = \begin{cases} COOH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CHOH \\ | \\ COOH \end{cases}$$

Es sind verschiedene isomere Säuren dieser Formel bekannt. Die genauer studirten sind folgende:

Rechtsweinsäure.

1. Rechtsweinsäure. Gewöhnliche Weinsäure. Grosse farblose, durchsichtige Krystalle des monoklinischen Systems, häufig mit hemiëdrischen Flächen. Dieselben sind in Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht löslich. Beim Erwärmen werden sie elektrisch und zwar findet sich an den entgegengesetzten Flächen entgegengesetzte Elektricität. Die wässerige Lösung der Weinsäure schmeckt angenehm sauer und zersetzt sich an der Luft allmälig unter Schimmelbildung. Den polarisirten Lichtstrahl lenkt sie nach rechts ab $[\alpha] = + 9^0 6'$. An der Luft rasch erhitzt, verbrennt sie unter Verbreitung des Geruchs nach gebranntem Zucker.

Ihre wässerige Lösung zersetzt sich an der Luft unter Schimmelbildung.

Bei vorsichtigem Erhitzen auf 170⁰ bis 180⁰ schmilzt sie und verwandelt sich in die isomere Metaweinsäure, welche eine gummiähnliche, zerfliessliche Masse darstellt, bei fortgesetztem Erhitzen bildet sich unter Austritt von Wasser eine Säure von der Formel $C_4H_4O_5$ (Weinsäureanhydrid, Tartrelsäure). Bei noch höherer Hitze zersetzt sich auch diese und es entstehen Brenzweinsäure, Brenztraubensäure und eine, Pyrotritarsäure genannte Säure von der Formel: $C_7H_8O_3$. Mit Ausnahme dieser Endproducte werden alle vorhergehenden Säuren beim Kochen mit Wasser oder Alkalien wieder in Weinsäure zurückverwandelt. Beim Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt sie gerade auf in Essigsäure und Oxalsäure:

Veränderungen der Weinsäure in der Hitze: Metaweinsäure, Isoweinsäure, Weinsäureanhydrid, Brenzweinsäure, Brenztraubensäure und Pyrotritarsäure.

$$\underset{\text{Weinsäure}}{C_4H_6O_6} = \underset{\text{Essigsäure}}{C_2H_4O_2} + \underset{\text{Oxalsäure}}{C_2H_2O_4}$$

Durch Oxydationsmittel geht sie bei langsamer Einwirkung in Oxymalonsäure, bei rascher in Kohlensäure und Ameisensäure über. Durch reducirende Agentien, z. B. durch Jodwasserstoff, wird sie in Aepfelsäure, oder in Bernsteinsäure verwandelt:

$$\underset{\text{Weinsäure}}{C_4H_6O_6} + 2\,HJ = \underset{\text{Aepfelsäure}}{C_4H_6O_5} + H_2O + 2\,J$$

$$\underset{\text{Weinsäure}}{C_4H_6O_6} + 4\,HJ = \underset{\text{Bernsteinsäure}}{C_4H_6O_4} + 2\,H_2O + 4\,J$$

Bromwasserstoff führt sie in Monobrombernsteinsäure über. Bei der Elektrolyse liefert sie Kohlensäure, Kohlenoxyd, Sauerstoffgas und Essigsäure.

Die Beziehungen der Weinsäure zur Bernsteinsäure, ihr Zerfallen in Essigsäure und Oxalsäure geradeauf, so wie ihre ausgesprochen vierwerthige und zweibasische Natur lassen über ihre Structur keinen Zweifel; dieselbe ist die in obiger Structurformel dargestellte. Sie enthält vier Hydroxyle OH, von welchen aber nur zwei Carboxylgruppen angehören. In der That ist sie zweibasisch und liefert zwei Reihen von Salzen mit 1 und 2 At. Metall; der Wasserstoff der beiden anderen Hydroxyle kann aber durch Säureradicale (Acetyl, Nitroyl etc.) vertreten werden (vgl. weiter unten).

Vorkommen in der Natur.

Vorkommen. Die Weinsäure gehört zu den im Pflanzenreiche verbreiteteren organischen Säuren und zwar findet sie sich, theils im freien Zustande, theils in der Form saurer weinsaurer Salze, namentlich des Kalium- und Calciumsalzes im Traubensafte, reichlicher im unreifen als im reifen, im Safte der canadischen Rebe (*Ampelopsis hederacea*), in den unreifen Vogelbeeren, den Tamarinden, den Ananas, Gurken, manchen Knollen und Wurzeln u. a. m. Sie wird, wenn es sich um eine vortheilhafte Gewinnung derselben handelt, immer aus dem Weine, in dem sie natürlich auch enthalten ist, dargestellt, und zwar aus dem Weinstein, von dem weiter unten die Rede sein wird.

Darstellung.

Darstellung. Der Weinstein, saures weinsaures Kalium, wird mit kohlensaurem Calcium gekocht, wobei sich unlösliches weinsaures Calcium und lösliches neutrales weinsaures Kalium bilden. Die Lösungen des letzteren versetzt man mit Chlorcalcium, wobei sich ebenfalls weinsaures Calcium abscheidet. Die vereinigten Niederschläge von weinsaurem Calcium werden durch Digestion mit der zur vollständigen Zersetzung hinreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure zerlegt, der sich abscheidende Gyps wird abfiltrirt und das, freie Weinsäure enthaltende, Filtrat durch Abdampfen zur Krystallisation gebracht.

Theorie der Darstellung.

Die Theorie des Vorganges erläutern nachstehende Formelgleichungen:

I.

$$\underset{\text{2 Mol. Weinstein}}{2\,(C_4H_5KO_6)} + \underset{\text{Kreide}}{Ca''CO_3} = \underset{\text{Neutral. weinsaures Kalium}}{C_4H_4K_2O_6} + \underset{\text{Neutral. weinsaures Calcium}}{C_4H_4Ca''O_6} + CO_2 + H_2O$$

II.

$$\underset{\text{neutr. weinsaures Kalium}}{C_4H_4K_2O_6} + \underset{\text{Chlorcalcium}}{Ca''Cl_2} = \underset{\text{neutr. weinsaures Calcium}}{C_4H_4Ca''O_6} + \underset{\text{Chlorkalium}}{2\,KCl}$$

III.

$$C_4H_4Ca''O_6 + H_2SO_4 = Ca''SO_4 + C_4H_6O_6$$

weinsäures Calcium Schwefelsäure schwefelsaures Calcium Weinsäure

Weinsäure bildet sich auch bei der Behandlung von Milchzucker, Gummi und Sorbin mit Salpetersäure.

Anwendung der Weinsäure.

Die Weinsäure wird in der Technik und in der Pharmacie mehrfach angewendet. Sie dient in letzterer Beziehung namentlich zur Bereitung säuerlicher Getränke, der Brauselimonade, der Saturationen und der Brausepulver.

Weinsaure Salze.

Weinsaure Salze. Die Weinsäure ist eine der stärksten organischen Säuren und bildet mit Basen die weinsauren Salze. Dieselben sind neutrale, saure und Doppelsalze. Die Doppelsalze der Weinsäure sind neutrale Salze derselben, in welchen die beiden durch Metalle vertretbaren Wasserstoffatome durch zwei verschiedene einwerthige Metalle, oder metallähnliche einwerthige Atomgruppen ersetzt sind.

Die allgemeinen Formeln der weinsauren Salze, wenn wir mit M und R einwerthige Metalle bezeichnen, sind demnach folgende:

COOM	COOH	COOM
CHOH	CHOH	CHOH
CHOH	CHOH	CHOH
COOM	COOM	COOR
Neutrale weinsaure Salze	Saure weinsaure Salze	Doppelsalze der Weinsäure

Die weinsauren Salze sind zum grossen Theil krystallisirbar. Leicht löslich in Wasser sind nur die neutralen Salze der Alkalien; in Natron- oder Kalilauge lösen sich meistentheils auch die in Wasser unlöslichen auf. Ihre verdünnten wässerigen Lösungen sind zum Schimmeln geneigt. Wie die freie Weinsäure, so lenken auch die wässerigen Lösungen der weinsauren Salze die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts ab. Bei der trocknen Destillation geben sie ähnliche Producte wie die freie Weinsäure.

Von den weinsauren Salzen heben wir nachstehende hervor, die mehr oder weniger ausgedehnte technische und ärztliche Anwendung finden:

Neutrales weinsaures Kalium.

Neutrales weinsaures Kalium: $C_2H_2(OH)_2(COOK)_2$, krystallisirt in wasserhellen Säulen des klinorhombischen Systems, die hemiëdrisch ausgebildet sind; dieselben schmecken bitterlich-salzig, lösen sich in Wasser leicht, in Weingeist schwieriger auf. Alle Säuren und namentlich Weinsäure, scheiden aus der Lösung des Salzes saures weinsaures Kalium ab, daher man das Salz zur Entsäuerung der Weine vorgeschlagen hat. Wird unter dem Namen *Tartarus tartarisatus* auch als Arzneimittel gebraucht. Man erhält dieses Salz durch Neutralisation des sauren weinsteinsauren Kaliums mit kohlensaurem Kalium.

Saures weinsaures Kalium.

Saures weinsaures Kalium. Weinstein: $C_2H_2(OH)_2COOHCOOK$. Harte, weisse, halbdurchsichtige, angenehm säuerlich schmeckende, monokline Krystalle; nur schwer in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser löslich,

unlöslich in Alkohol. Auf der Schwerlöslichkeit dieses Salzes beruht es, dass, wenn man zur Auflösung eines Kaliumsalzes, wenn dieselbe nicht zu verdünnt ist, Weinsäure setzt, sich sogleich, oder nach einiger Zeit, rascher beim Schütteln, ein weisser krystallinischer Niederschlag von saurem weinsaurem Kalium bildet, dessen Entstehung für Kaliumsalze charakteristisch ist, und daher in der analytischen Chemie zur Erkennung derselben dient. Beim Erhitzen verbrennt der Weinstein mit dem Geruche nach verbranntem Zucker und Hinterlassung einer Kohle, aus der Wasser reines kohlensaures Kalium auszieht. Hierauf beruht eine Darstellung reinen kohlensauren Kaliums (*Kali carbonicum e Tartaro*). Der schwarze Fluss, ein Reductionsmittel der Metallurgen, ist verkohlter Weinstein: ein Gemenge von Kohle und kohlensaurem Kalium. Der weisse Fluss, ebenfalls ein Reductionsmittel, wird durch Verbrennung des Weinsteins unter Zusatz von Salpeter erhalten, und ist im Wesentlichen kohlensaures Kalium. Der Weinstein findet auch als Arzneimittel Anwendung. Er ist ein Bestandtheil vieler säuerlichen Früchte und Pflanzensäfte, insbesondere aber des Traubensaftes, aus welchem er in den Wein übergeht und hier sich in dem Maasse, als beim Lagern desselben der Alkoholgehalt zunimmt, in Gestalt brauner Krusten an der Innenseite der Weinfässer absetzt. Dies ist der rohe Weinstein, der als solcher in den Handel gebracht und in den Gewerben vielfach verwendet wird. Durch wiederholtes Umkrystallisiren wird daraus der reine Weinstein gewonnen. (*Tartarus depuratus. Cremor Tartari*). Schwarzer und weisser Fluss.

Neutrales weinsaures Calcium: $C_4H_4Ca''O_6 + 4H_2O$. Weinsäure giebt mit Chlorcalcium und Kalkwasser einen krystallinischen Niederschlag von neutralem weinsaurem Calcium, der in Wasser kaum, in Säuren aber leicht löslich ist. Auch in Salmiak ist er löslich, nach einigem Stehen der Lösung scheidet er sich wieder zum Theil aus. In kalter Kalilauge ist er ebenfalls leicht löslich, kocht man aber die Lösung, so scheidet er sich als eine gallertige Masse aus. Dieses Verhalten des Kalksalzes ist charakteristisch für die Weinsäure, es dient zur Unterscheidung derselben von anderen organischen Säuren. Neutrales weinsaures Calcium.

Weinsaures Blei: $C_4H_4Pb''O_6$. Weisser, voluminöser, in Wasser unlöslicher Niederschlag, löslich in Ammoniak.

Weinsaure Doppelsalze.

Weinsaure Doppelsalze.

Weinsaures Kalium-Natrium: $C_2H_2(OH)_2\,COOK, COONa$. Grosse, schöne, wasserhelle, wohlausgebildete, rhombische, hemiëdrisch ausgebildete Säulen von bitterlich-salzigem Geschmack, sehr leicht in Wasser löslich. Wird durch Neutralisation des Weinsteins mit kohlensaurem Natrium erhalten, und findet in der Medicin unter dem Namen *Seignettesalz* oder *Tartarus natronatus* Anwendung. Weinsaures Kalium-Natrium.

Weinsaures Kalium-Ammonium: $C_2H_2(OH)_2\,COOK, COONH_4$. Grosse monokline, in Wasser leicht lösliche Krystalle, die an der Luft Ammoniak verlieren. Führt in der Pharmacie den Namen *Tartarus ammoniatus*, und wird in analoger Weise wie das vorhergehende Salz dargestellt. Weinsaures Kalium-Ammonium

Weinsaures Antimonoxyd-Kali
Brechweinstein, *Tartarus stibiatus*
Tartarus emeticus

$$\begin{cases} COOK \\ C_2H_2(OH)_2 \\ COOSbO \end{cases}$$

Weinsaures Antimonoxyd-Kali (Brechweinstein).

Farblose, glänzende, zuweilen (fabrikmässig dargestellt) sehr grosse rhombische Octaëder, die an der Luft allmählich ihr Krystallwasser (1/2 Mol.) verlieren, undurchsichtig werden und zu einem weissen Pulver zerfallen. Die Krystalle lösen sich in 15 Thln. kalten und in 2 Thln. kochenden Wassers. Die Lösung besitzt einen metallisch-ekelhaften Geschmack und wirkt brechenerregend. Baryum-, Strontium-, Calcium-, Blei- und Silbersalze fällen Doppelsalze, in welchen das Kalium durch Baryum, Strontium u. s. w. ersetzt ist. Bei 200° C. verliert der Brechweinstein 1 Mol. Wasser. Das Salz hat dann die Formel: $C_4H_2KSb'''O_6$. Bei dem Auflösen in Wasser erhält man aber wieder unveränderten Brechweinstein.

In grösseren Gaben ist der Brechweinstein ein heftiges Gift; in kleineren stellt er ein sehr häufig angewandtes Arzneimittel (je nach der Dosis *Emeticum* oder *Diaphoreticum*) dar. Er wird durch Kochen des gereinigten Weinsteins mit Antimonoxyd dargestellt.

Im Brechweinstein muss, als 1 Atom Wasserstoff vertretend, das einwerthige hypothetische Radical SbO′ (Antimonyl) angenommen werden, während im bei 200° C. getrockneten, wie die obenstehende Formel lehrt, das dreiwerthige Antimon in der That als dreiwerthiges Element fungirt, und 3 Atome H substituirt.

Verbindungen des Weinsteins mit Antimonsäure, Arsensäure, arseniger Säure und Borsäure.

Wenn man Eisenoxydhydrat, Borsäure, Antimonsäure, Arsensäure, Arsenige Säure auf Weinstein einwirken lässt, so erhält man unter geeigneten Bedingungen krystallisirbare Verbindungen, deren Constitution aber noch nicht genau erkannt ist. Der Boraxweinstein, erhalten durch Abdampfen von Borsäure mit Weinstein, und der Tartarus ferratus, dargestellt durch Digestion von Eisenoxydhydrat mit Weinstein, pharmaceutische Präparate, enthalten als wesentlichen Bestandtheil derartige Verbindungen.

Von sonstigen Derivaten der Weinsäure sind auch mehrere Aether und Aethersäuren dargestellt, so der Weinsäure-Methyl- und Aethyläther, die Methyl-, Aethyl- und Amylweinsäure; doch sind alle diese Substanzen nur sehr unvollkommen studirt, und von keinem besonderen theoretischen oder praktischen Interesse.

Behandelt man Weinsäure-Aethyläther mit Acetylchlorid, so erhält man

Diacetyloweinsäure-Aethyläther.

Diacetyloweinsäure-Aethyläther $\begin{cases} COOC_2H_5 \\ C_2H_2(OC_2H_3O)_2 \\ COOC_2H_5 \end{cases}$

in wasserklaren, stark lichtbrechenden Krystallen.

Die Bildung dieser Verbindung ist von theoretischem Interesse, weil sie beweist, dass die Weinsäure eine vierwerthige aber zweibasische Säure ist.

Denselben Beweis liefert die

Nitroweinsäure.

Nitroweinsäure $\begin{cases} COOH \\ C_2H_2(ONO_2)_2 \\ COOH \end{cases}$

die durch Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure auf Weinsäure darge-

stellt wird, lange Nadeln darstellt, aber sehr unbeständig ist und schon in wässeriger Lösung, sich selbst überlassen, unter Freiwerden von Stickoxyd und Kohlensäure in Tartronsäure (vergl. S. 300) übergeht.

Von weiteren Derivaten der Weinsäure sind Tartramid und Tartraminsäure dargestellt.

Traubensäure.

2. **Paraweinsäure. Traubensäure.** Diese mit der Weinsäure isomere, und auch sonst zu ihr in sehr naher Beziehung stehende Säure wurde einigemal bei der fabrikmässigen Darstellung der Weinsäure aus gewissen Sorten rohen, namentlich italienischen Weinsteins gewonnen, ist aber in geringer Menge in den meisten rohen Weinsteinsorten enthalten.

Die Traubensäure unterscheidet sich von der Weinsäure dadurch, dass sie in Wasser schwieriger löslich, optisch unwirksam ist und dass sie Kalksalze fällt.

Rhombische Krystalle des triklinen Systems mit 1 Mol. Krystallwasser, welches sie beim Erhitzen auf 100° C. verliert. Von der Weinsäure unterscheidet sie sich vorzugsweise durch geringere Löslichkeit in kaltem Wasser, dadurch, dass ihre wässerige Lösung optisch unwirksam ist, sonach kein Drehungsvermögen für den polarisirten Lichtstrahl besitzt, und dass sie durch Kalksalze gefällt wird, während freie Weinsäure Kalksalze nicht fällt. Der traubensaure Kalk ist endlich in Salmiak unlöslich. In höherer Temperatur verhält sich die Traubensäure ähnlich der Weinsäure, und auch ihre Salze zeigen mit den weinsauren Salzen die vollkommenste Uebereinstimmung. Sie lassen sich von den weinsauren Salzen nur dadurch unterscheiden, dass ihre Lösungen optisch unwirksam sind, und ihre Krystalle nie hemiëdrisch ausgebildete Flächen zeigen. Ebenso sind auch die aus Traubensäure dargestellten Amide optisch unwirksam, und zeigen von den Amiden der Weinsäure abweichende Krystallform.

Das Studium der optischen Eigenschaften organischer Körper und ihrer krystallonomischen Verhältnisse hat bei der Traubensäure zu sehr merkwürdigen Entdeckungen geführt, die nicht nur auf die Natur der Traubensäure selbst helles Licht werfen, sondern denen ein allgemeines Gesetz des polaren Zustandes, oder besser der polaren Ausgleichung der Materie zu Grunde zu liegen scheint, welches zwar noch verschleiert ist, aber vielleicht auch in den allotropischen Zuständen der Elemente seinen Ausdruck findet.

Zerlegung der Traubensäure in Weinsäure und Antiweinsäure.

Die Traubensäure lässt sich nämlich in Rechtsweinsäure und in eine Säure zerlegen, welche nicht nur allein dieselbe Zusammensetzung besitzt wie die Rechtsweinsäure, sondern sich von ihr auch durch die chemischen Eigenschaften und die Zusammensetzung ihrer Salze, durch ihre Löslichkeit, ihr specifisches Gewicht, ihr Verhalten in der Hitze und gegen andere Reagentien nicht im geringsten unterscheidet. Diese Säure ist die:

Linksweinsäure. Merkwürdige Gegensätze der Weinsäure und Antiweinsäure.

3. **Linksweinsäure. Antiweinsäure.** Rechtsweinsäure und Linksweinsäure und ihre Salze krystallisiren in denselben Krystallformen mit hemiëdrisch ausgebildeten Endflächen, aber in der Art, dass bei der Rechtsweinsäure gerade diejenigen Flächen fehlen, welche bei der Links-

weinsäure ausgebildet sind und umgekehrt, so dass die einen Krystalle genau das Spiegelbild der anderen sind. Am Besten versinnlicht man dieses Verhältniss durch den Vergleich der Krystalle des rechts- und linksweinsauren Ammoniaknatrons (Fig. 13 und 14).

Fig. 13.

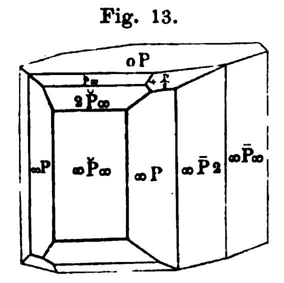


Fig. 14.

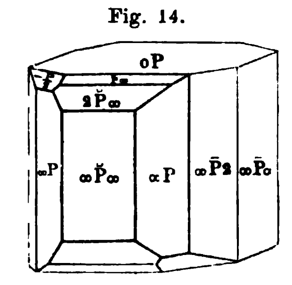


Fig. 13 stellt einen Krystall von rechtsweinsaurem Ammoniaknatron, Fig. 14 einen solchen von linksweinsaurem Ammoniaknatron dar. Man bemerkt leicht, dass in Fig. 13 die hemiëdrische besonders charakteristische Fläche $+\frac{P}{2}$ sich rechts vom Beobachter befindet, während, natürlich wenn beide Krystalle genau gleich gestellt sind, in Fig. 14 die gleiche hemiëdrische Fläche $-\frac{P}{2}$ links vom Beobachter liegt.

Die wässerige Lösung der aus den Krystallen der Fig. 13 abgeschiedenen Rechtsweinsäure dreht die Polarisationsebene des Lichtes, wie oben erwähnt wurde, nach rechts $[a] = + 9^0 6'$, die Lösung der aus den Krystallen der Fig. 14 abgeschiedenen Linksweinsäure dreht sie nach links und zwar genau ebenso stark nach links, wie die Rechtsweinsäure nach rechts $[a] = - 9^0 6'$. Beide Säuren zeigen Pyroelektricität, die positive Elektricität zeigt sich aber immer an der Seite der Krystalle, an welcher sich die hemiëdrischen Flächen befinden, also bei beiden Säuren an den entgegengesetzten Seiten. Bringen wir endlich Rechts- und Linksweinsäure, oder ihre Salze in wässeriger Lösung zusammen, so vereinigen sie sich wieder zu Traubensäure oder traubensauren Salzen.

Man kann demnach dieses Verhältniss so auffassen, dass man die Traubensäure als eine Verbindung bezeichnet, in der die polaren Eigenschaften der Rechts- und Linksweinsäure ausgeglichen sind. Man kann sagen, die Rechtsweinsäure sei positive, die Linksweinsäure negative und die Traubensäure inactive Weinsäure, entstanden aus der Vereinigung der beiden entgegengesetzt activen Modalitäten.

Diese merkwürdigen Beziehungen der Traubensäure hat man zunächst bei der Untersuchung des traubensauren Ammoniak-Natrons er-

kannt. Dieses Salz zerfällt nämlich beim Abdampfen seiner Lösung in die Salze der Rechts- und Linksweinsäure, demnach in zwei Arten von Krystallen, von denen die einen genau das Spiegelbild der anderen sind, von denen die einen gewöhnliche Weinsäure, die anderen dagegen Antiweinsäure enthalten, von denen endlich die einen die Polarisationsebene nach rechts, die anderen nach links ablenken. Auch bei den Amiden der beiden Säuren zeigt sich dieser Gegensatz; beide zeigen entgegengesetzte Hemiëdrie und wirken circumpolarisirend, aber entgegengesetzt.

Die Traubensäure kann auch künstlich dargestellt werden, und zwar aus dem rechtsweinsauren Cinchonin. Wird dieses Salz nämlich bis zu einem gewissen Grade erhitzt, so verwandelt sich ein Theil der Weinsäure in Linksweinsäure, so dass man aus dem erhitzten Salz Traubensäure gewinnen kann. Auch beim Erwärmen des Weinsäureäthers geht eine ähnliche Veränderung vor sich, so wie man auch aus der Desoxalsäure durch Erhitzen Traubensäure erhält. Die Traubensäure kann künstlich dargestellt werden.

Durch Fermente geht die Traubensäure in Linksweinsäure über, indem dabei die Rechtsweinsäure zersetzt wird, während die Linksweinsäure unverändert bleibt.

Ausser den nun abgehandelten isomeren Säuren: der Rechtsweinsäure, Links- (Anti-) weinsäure und Traubensäure, sind noch mehrere optisch-inactive Weinsäuren bekannt, die man auf verschiedene Weise erhält und von denen es nicht entschieden ist, ob sie unter sich identisch sind. Es gehören hierher eine optisch-inactive Weinsäure, die man bei der Behandlung von Dibrombernsteinsäure mit Silberoxyd und Wasser erhält, eine damit wahrscheinlich identische, durch Einwirkung von Blausäure und Salzsäure auf Glyoxal dargestellte, eine durch mehrstündiges Erhitzen von traubensaurem, oder rechtsweinsaurem Cinchonin dargestellte, eine aus Sorbit und Salpetersäure erhaltene, endlich zwei als Citra- und Itaweinsäure bezeichnete Säuren, welche durch Substitution von Cl durch OH in zwei, durch Addition von Unterchlorigsäurehydrat zu Citracon- und Itaconsäure erhaltenen Säuren entstehen sollen. Von der Traubensäure verschiedene optisch-inactive Weinsäuren.

Einige mit der Weinsäure angeblich homologe Säuren sind zu wenig bestimmt charakterisirt, um hier berücksichtigt zu werden.

Anhang.

An die vorbeschriebenen Säuren reihen wir drei Säuren an, welche unter sich nahe verwandt sind, aber auch zu den vorher beschriebenen in einer gewissen Beziehung stehen. Von diesen drei Säuren ist die Citronensäure vierwerthig und dreibasisch, während Aconitsäure und Tricarballylsäure dreiwerthig und dreibasisch sind.

Citronensäure.

$$C_6H_8O_7$$

$$C_3H_4(OH)\begin{cases}COOH\\COOH\\COOH\end{cases}$$

Wie aus der gegebenen Structurformel hervorgeht, ist die Citronensäure eine Tricarbonsäure, d. h. sie enthält die Carboxylgruppe drei Mal, ausserdem aber noch ein, an einen Kohlenwasserstoff: C_3H_4, gebundenes Hydroxyl. Die Structur aber eben dieses Kohlenwasserstoffes, C_3H_4, ist nicht ermittelt.

Citronensäure.

Grosse, rhombische Krystalle, die an der Luft unter Verlust von 1 Mol. Krystallwasser verwittern, und beim Erhitzen auf 100° C. ihr Krystallwasser verlieren. Schmeckt und reagirt stark sauer, löst sich in Wasser, Alkohol, nicht in Aether und treibt die Kohlensäure aus den kohlensauren Salzen aus. Ihre wässerige Lösung schimmelt leicht und enthält dann Essigsäure. Beim Erhitzen erleidet sie eine Reihe von Veränderungen, in Folge deren mehrere Säuren entstehen. Beim Erwärmen bis auf 175° C. entwickelt sich Aceton und Kohlenoxyd, der Rückstand besteht aus Aconitsäure:

Umsetzung der Citronensäure in Aconitsäure und Itaconsäure, in Oxalsäure und Essigsäure.

$$\underset{\text{Citronensäure}}{C_6H_8O_7} - H_2O = \underset{\text{Aconitsäure}}{C_6H_6O_6}$$

Bei stärkerem Erhitzen bilden sich Kohlensäure, Kohlenoxyd und Aceton und es gehen tiefer greifende Zersetzungen vor sich, in Folge deren Itaconsäure und Citraconsäureanhydrid entstehen. Mit Kalihydrat geschmolzen, wird die Citronensäure in Oxalsäure und Essigsäure zerlegt:

$$\underset{\text{Citronensäure}}{C_6H_8O_7} + H_2O = \underset{\text{Oxalsäure}}{C_2H_2O_4} + \underset{\text{Essigsäure}}{2(C_2H_4O_2)}$$

Salpetersäure verwandelt sie ebenfalls in Oxalsäure und Essigsäure.

Vorkommen.

Vorkommen. Die Citronensäure ist eine im Pflanzenreiche ziemlich verbreitete Säure. Frei findet sie sich in den Citronen und einigen anderen sauren Früchten, wie den Stachelbeeren, Johannisbeeren, Vogelbeeren; an Basen gebunden in den Knollen von *Helianthus tuberosus*, den Runkelrüben, der Krappwurzel und anderen Wurzeln. Gewöhnlich wird sie im Pflanzenreiche von Aepfelsäure und Weinsäure begleitet.

Darstellung.

Darstellung. Wegen ihrer mannigfachen Anwendung wird die Citronensäure im Grossen dargestellt und zwar aus den Citronen. Man neutralisirt den ausgepressten Saft derselben mit kohlensaurem Kalk, und zerlegt den sich dabei ausscheidenden citronensauren Kalk durch verdünnte Schwefelsäure. Man filtrirt den gebildeten Gyps ab und dampft die Lösung zur Krystallisation ein, wobei die Citronensäure in grossen Krystallen anschiesst.

Die Citronensäure findet in der Färberei, namentlich in der Kattundruckerei als Aetzmittel (*enlevage*), ausserdem zur Bereitung der gewöhnlichen und Brauselimonade, ferner in der Medicin zur Bereitung der Brausepulver und Saturationen Anwendung. **Anwendung.**

Citronensaure Salze. Die Citronensäure ist eine vierwerthige dreibasische Säure, sie bildet daher drei Reihen von Salzen, deren allgemeine Formeln: **Citronensaure Salze**

I.	II.	III.
$C_3H_4(OH)\begin{cases}COOM\\COOM\\COOM\end{cases}$	$C_3H_4(OH)\begin{cases}COOM\\COOM\\COOH\end{cases}$	$C_3H_4(OH)\begin{cases}COOM\\COOH\\COOH\end{cases}$
neutrale Salze	saure Salze erster Ordnung	saure Salze zweiter Ordnung

sind.

Von den neutralen Salzen sind hauptsächlich die citronensauren Alkalien in Wasser löslich, von den sauren sind die meisten in Wasser löslich. Die wässerigen Lösungen der citronensauren Salze zersetzen sich von selbst unter Schimmelbildung. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure entwickeln sie Kohlenoxydgas und Essigsäure.

Die Auflösungen der freien Citronensäure, oder der citronensauren Alkalien werden in der Kälte durch Kalksalze nicht gefällt; beim Kochen aber entsteht ein Niederschlag von citronensaurem Kalk, der unlöslich in Kali, und schwer löslich in Ammoniaksalzen ist.

Auch verschiedene Aether der Citronensäure sind dargestellt.

Behandelt man neutralen Citronensäure-Aethyläther mit Acetylchlorid, so erhält man den

Acetylocitronensäure-Aethyläther $C_3H_4(OC_2H_3O)\begin{cases}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{cases}$

eine Verbindung, deren Existenz als Beweis dafür angesehen wird, dass die Citronensäure in der That ausser den drei positiven durch Metalle vertretbaren H-Atomen noch ein viertes negatives enthält, somit eine vierwerthige Säure ist. **Acetylocitronensäure-Aethyläther.**

Die Ammoniakderivate der Citronensäure sind sehr wenig studirt.

Aconitsäure.

$$C_6H_6O_6 = C_3H_3\begin{cases}COOH\\COOH\\COOH\end{cases}$$

Nach obiger Structurformel, die wir weiter unten näher begründen werden, ist die Aconitsäure eine dreiwerthige Tricarbonsäure, demnach dreibasisch. Die drei Carboxyle sind mit dem Kohlenwasserstoff C_3H_3 mittelst dreier Verwandtschaftseinheiten in Verbindung.

Die Aconitsäure steht bezüglich ihrer einfachsten Bildungsweise zur Citronensäure in derselben Beziehung, wie die Fumarsäure zur Aepfel- **Aconitsäure.**

säure. Sie entsteht nämlich aus der Citronensäure beim Erhitzen derselben unter Ausscheidung von 1 Mol. Wasser:

$$\underset{\text{Citronensäure}}{C_6H_8O_7} - H_2O = \underset{\text{Aconitsäure}}{C_6H_6O_6}$$

$$\underset{\text{Aepfelsäure}}{C_4H_6O_5} - H_2O = \underset{\text{Fumarsäure}}{C_4H_4O_4}$$

Die Aconitsäure krystallisirt in weissen warzenförmigen Krystallen, ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schmilzt bei 140°C. und verwandelt sich bei 160°C. in Kohlensäure, Citraconsäure und Itaconsäure. Sie bildet als dreibasische Säure drei Reihen von Salzen, von welchen die neutralen mit 3 At. Metall leicht löslich und schwierig krystallisirbar sind, während die sauren Salze leichter krystallisiren.

Darstellung der Aconitsäure.

Die Aconitsäure bildet sich beim Erhitzen der Citronensäure auf 175° C., wobei Kohlenoxyd und Aceton sich verflüchtigen, und die Aconitsäure im Rückstande bleibt. Man löst letzteren in Wasser, dampft die Lösung ein und zieht die Aconitsäure mit Aether aus. Aus dem Aconitsafte wird sie beim Concentriren desselben als aconitsaurer Kalk ausgeschieden. Man löst das Kalksalz in verdünnter Salpetersäure, und fällt durch Bleizucker aconitsaures Bleioxyd, welches man durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Filtrat vom Schwefelblei wird eingedampft, und aus dem Rückstande die Aconitsäure durch Aether ausgezogen.

Behandelt man die Aconitsäure mit Natriumamalgam, so geht sie in

Tricarballylsäure.

Tricarballylsäure: $C_6H_8O_6 = C_3H_5\begin{cases}COOH\\COOH\\COOH\end{cases}$ über, eine dreibasische, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche, krystallisirbare Säure, deren Salze gar nicht, oder nur schwierig krystallisirbar sind. Dieselbe Säure bildet sich bei der Behandlung von Allyltricyanid $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\(CN)_3\end{matrix}\right\}$ mit Alkalien nach der Formelgleichung:

$$\underset{\text{Allyltricyanid}}{\left.\begin{matrix}C_3H_5\\(CN)_3\end{matrix}\right\}} + 6H_2O = \underset{\text{Tricarballylsäure}}{\left\{\begin{matrix}C_3H_5\\(COOH)_3\end{matrix}\right.} + 3NH_3$$

was für die Erläuterung der Structur der Aconitsäure und Citronensäure, wie wir sogleich zeigen werden, von Bedeutung ist.

Theoretisches.

Nach der oben erläuterten Bildungsweise der Tricarballylsäure aus Allyltricyanid ist in ihr der Kohlenwasserstoff C_3H_5 mit drei Carboxylen verbunden. In der Aconitsäure aber sind 2 At. H ausgetreten, die aber durch H *in statu nascendi* wieder eingeführt werden können, und die Aconitsäure in Tricarballylsäure überführen. Andererseits geht die Citronensäure unter Austritt von 1 Mol. Wasser in Aconitsäure über. Die Citronensäure enthält daher 1 At. H des Allyls durch OH substituirt. Hieraus ergeben sich nachstehende Structurformeln:

$$C_3H_5\begin{cases}COOH\\COOH\\COOH\end{cases} \qquad C_3H_3\begin{cases}COOH\\COOH\\COOH\end{cases} \qquad C_3H_4(OH)\begin{cases}COOH\\COOH\\COOH\end{cases}$$

Tricarballylsäure Aconitsäure Citronensäure

wobei natürlich durch die verschiedene Vertheilung der Wasserstoffatome an den drei C-Atomen, für alle drei Säuren noch verschiedene Isomerien theoretisch möglich erscheinen.

Dritter Abschnitt.

Dreiwerthige Alkohole und ihre Derivate.

Werden in den Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe drei Atome Wasserstoff durch andere Atome oder durch Atomgruppen ersetzt, so fungirt der Rest als dreiwerthiges Radical. Derartige dreiwerthige Kohlenwasserstoffreste oder Radicale sind:

Methenyl. . . . CH'''
Aethenyl. . . . C_2H_3'''
Propenyl . . . . C_3H_5

u. s. w. Isolirt, wie etwa die Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe, ist kein einziger dieser Kohlenwasserstoffe, und selbst die Zahl der Verbindungen, in welchen man sie als Radicale annimmt, ist eine verhältnissmässig beschränkte. Besonders bemerkenswerth aber ist, dass einzelne dieser Radicale eine wechselnde Valenz zeigen, indem sie in gewissen Verbindungen entschieden dreiwerthig, aber in anderen ebenso entschieden einwerthig auftreten. Die Theorie der chemischen Structur führt diese Anomalie auf die verschiedene, wechselnde Bindungsweise der Elementaratome zurück. Für das erste Glied der Reihe CH''' kann freilich von einer wechselnden Valenz nicht die Rede sein, und in der That tritt es in den wenigen Verbindungen, die man kennt, so in der Methentrisulfonsäure, stets dreiwerthig auf. Die thatsächlich beobachtete wechselnde Valenz der nächst höheren Glieder C_2H_3 und C_3H_5 dagegen ist vollkommen aufgeklärt, wenn wir annehmen, dass diese Radicale dreiwerthig sind, wenn die Kohlenstoffatome in einfacher Bindung stehen, einwerthig dagegen, wenn die einfache Bindung der Kohlenstoffatome ganz oder theilweise in die doppelte übergeht; z. B.:

C_2H_3		C_3H_5	
CH_2	$CH_2.$	CH_2	$CH_2.$
$\|\|$	$\|$	$\|\|$	$\|$
$CH.$	$CH..$	CH	$CH\colon$
		$\|$	$\|$
		$CH_2.$	$CH_2.$
1 werthig	3 werthig	1 werthig	3 werthig
(Vinyl)	(Aethenyl)	(Allyl)	(Glyceryl, Propenyl)

Verbindungen des dreiwerthigen Radicals Methenyl (Methen) CH''' sind nur wenig bekannt: eine

Methentrisulfonsäure: CH''' $\{(SO_2OH)_3$ durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf methylschwefelsauren Kalk erhalten, und eine Methendisulfonsäure: CH''' $\begin{cases} OH \\ (SO_2OH)_2 \end{cases}$ durch Behandlung von Acetonitril mit rauchender Schwefelsäure dargestellt. Methenylverbindungen.

Auch Formonitril CH'''}N und Chloroform CH''' Cl_3 lassen sich als Methenylverbindungen betrachten.

Das einwerthige Radical Vinyl C_2H_3' nimmt man in der Vinylschwefelsäure und dem Vinylalkohol, wenig studirten Verbindungen, so wie auch im Neurin (vergl. S. 242) an. Vinylverbindungen.

Das Radical C_3H_5, einwerthig als Allyl und dreiwerthig als Glyceryl, auch wohl Propenyl bezeichnet, ist im einwerthigen wohlcharakterisirten Allylalkohol und seinen Derivaten, und in dem dreiwerthigen ebenso gut charakterisirten Glycerylalkohol (Glycerin) nachgewiesen. Wir wollen zunächst den letzteren betrachten.

Der Glycerylalkohol steht zu den zwei- und einwerthigen Alkoholen von gleichem Kohlenstoffgehalt in einer sehr einfachen Beziehung, in derselben, in welcher die Glycerinsäure zur Milchsäure und Propionsäure steht:

Propylalkohol	$= C_3H_8O$	Propionsäure	$= C_3H_6O_2$
Propylenalkohol	$= C_3H_8O_2$	Milchsäure	$= C_3H_6O_3$
Glycerylalkohol	$= C_3H_8O_3$	Glycerinsäure	$= C_3H_6O_4$

Man sieht, dass durch einfachen Austritt von Sauerstoff der Glycerylalkohol in Propylenalkohol, und dieser in Propylalkohol übergehen könnte, ebenso wie die Säuren durch dieselbe Reaction in einander übergeführt werden können. In der That kann man den Glycerylalkohol in den Propylenalkohol und diesen in Propylalkohol verwandeln, ebenso, wie man Glycerinsäure und Milchsäure in Propionsäure übergeführt hat.

Alles was im Uebrigen von den zweiwerthigen Alkoholen und ihren Derivaten im Allgemeinen S. 227 u. ff. gesagt wurde, gilt auch von den dreiwerthigen, nur mit dem Unterschiede, dass wegen der dreiwerthigen Natur, die Derivate noch zahlreicher werden, wie bei den zweiwerthigen Radicalen.

Glycerylalkohol. Glycerin.

$C_3H_8O_3$

Radical Glyceryl (Propenyl): C_3H_5'''.

Wir haben bereits S. 43 auseinandergesetzt, dass für die Atomgruppe C_3H_5 nicht weniger wie fünf Isomerien theoretisch möglich sind. Welche Structur für das Glyceryl die wahrscheinlichste ist, werden wir weiter unten zu erörtern Gelegenheit haben.

$$C_3H_5\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases} = \begin{cases}CH_2OH\\|\\CHOH\\|\\CH_2OH\end{cases}$$

Glycerin. Farblose, syrupdicke, geruchlose Flüssigkeit von 1,97 specif. Gew. und deutlich süssem Geschmack, welche zuweilen unter nicht näher gekannten Umständen als eine feste bei — 7° schmelzende Krystallmasse erhalten wird. Zieht an der Luft Feuchtigkeit an, löst sich in Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen, ist aber in Aether unlöslich. Mit Wasser erhitzt, verflüchtigt sich ein Theil mit den Wasserdämpfen; für sich erhitzt, destillirt es zum Theil unzersetzt, während ein anderer in mehrere Producte zersetzt wird, worunter Acrylaldehyd (Acroleïn), Acrylsäure und Essigsäure. Das Glycerin löst Kupferoxyd, Bleioxyd, Kalk, Baryt und Strontian auf, auch einige Salze, wie z. B. Kupfervitriol, löst es. Mit Hefe bei mittlerer Temperatur längere Zeit in Berührung, verwandelt es sich in Propionsäure, gemengt mit wenig Essigsäure und Ameisensäure, ein Vorgang, der einfach in der Abtrennung der Elemente des Wassers besteht: $C_3H_8O_3 = C_3H_6O_2 + H_2O$. Beim Erhitzen mit Kalihydrat wird es unter Entwickelung von Wasserstoffgas in essigsaures und ameisensaures Kalium verwandelt. Mit faulem Käse und Kreide bei + 40° längere Zeit sich selbst überlassen, liefert es Aethylalkohol und Buttersäure. In Berührung mit Platinschwarz und durch vorsichtige Behandlung mit Salpetersäure geht das Glycerin unter Verlust von 2 H und Aufnahme von 1 O in Glycerinsäure, die ihm entsprechende Säure, über. $C_3H_8O_3 + 2O = C_3H_6O_4 + H_2O$. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entstehen neben Glycerinsäure: Oxalsäure, Ameisensäure, Traubensäure, Glycolsäure und Glyoxylsäure. Beim Erhitzen mit wasserentziehenden Agentien, wie Chlorcalcium, Phosphorsäureanhydrid etc. liefert es Acroleïn, Propylaldehyd, Aceton, Allylalkohol und eine geringe Menge Phenol. Vermischt man es mit Jodphosphor, so findet eine heftige Einwirkung statt, es entweicht Propylengas und Allyljodid destillirt über. Erhitzt man es dagegen mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure, so erhält man Isopropyljodid.

Kömmt dem Isopropyljodid, wie man Gründe hat anzunehmen (S. 127), die Structurformel $\begin{cases} CH_3 \\ | \\ CHJ \\ | \\ CH_3 \end{cases}$ zu, so ist es wahrscheinlich, dass der Vorgang nach folgendem Schema verläuft:

Structur des Glycerins.

$$\begin{cases} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{cases} + 5 \left.\begin{matrix} H \\ J \end{matrix}\right\} = \begin{cases} CH_3 \\ | \\ CHJ \\ | \\ CH_3 \end{cases} + 3 \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O + 4 J$$

Glycerin — 5 Mol. Jodwasserstoff — Isopropyljodid

Wo dann die Structur des Glyceryls C_3H_5 durch die Formel $\begin{matrix} CH_2. \\ | \\ CH. \\ | \\ CH_2. \end{matrix}$ und jene des Glycerins durch die Formel $\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix}$ auszudrücken wäre. Unter dieser Voraussetzung wäre zwischen dem gesättigten Kohlenwasserstoff Propan: C_3H_8, und dem Propyl-, Propylen- und Propenyl(Glyceryl)alkohol, eine sehr einfache Beziehung:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2 \, . \\ | \\ CH_3 \end{matrix} \qquad \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} \qquad \begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} \qquad \begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix}$$

Propan — Propylalkohol — Propylenalkohol — Propenylalkohol.

Andererseits wurden jedoch auch Gründe für die Formel

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ HO\text{—}C\text{—}OH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} \qquad \text{oder} \qquad C \begin{cases} CH_3 \\ CH_2OH \\ OH \\ OH \end{cases}$$

für das Glycerin geltend gemacht.

Vorkommen, Bildung und Darstellung. Das Glycerin ist als solches in einigen Fetten nachgewiesen (in altem Palmöl), und findet sich unter den Producten der geistigen Gährung des Zuckers, sonach auch im Weine in geringer Menge. Gewöhnlich ist aber in den Fetten kein Glycerin als solches enthalten, sondern die zusammengesetzten Aether desselben, die bei der Behandlung der Fette mit Basen: Kali oder Bleioxyd, oder auch durch Einwirkung von überhitztem Wasserdampf in der Weise zersetzt werden, dass dabei die Säuren einerseits, und andererseits Glycerin auftreten, ein Vorgang, der, wie wir weiter unten des Näheren auseinandersetzen werden, dem der Alkoholbildung bei der Zersetzung des Essigsäure-Aethyläthers durch Kali vollkommen analog ist. Das Glycerin ist ein Product der Verseifung der Fette, und wird bei der Seifen- und Pflasterbereitung (s. unten) als Nebenproduct erhalten.

Vorkommen, Bildung und Darstellung. Das Glycerin ist ein Verseifungsproduct der Fette und wird bei der Seifen- und Pflasterbereitung nebenher gewonnen.

Man stellt es gewöhnlich im Kleinen dar, indem man Olivenöl mit fein zerriebenem Bleioxyd und etwas Wasser erhitzt, wobei das gebildete Glycerin in die wässerige Lösung geht. Man entfernt aus letzterer das aufgelöste Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff, und dampft die Glycerin haltende Lösung bis

zur Syrupconsistenz ab. Auch durch Behandlung der Glyceride mit salzsauren Gase in alkoholischer Lösung erhält man es.

Künstliche Darstellung desselben.

Von Interesse ist seine **künstliche Darstellung**. Die Theorie derselben ist folgende:

I. Man behandelt Jodallyl mit Brom, wobei ersteres unter Abscheidung von Jod in die Bromverbindung des dreiwerthig gewordenen Radicals C_3H_5''', Glyceryl, übergeht:

$$\left.\begin{matrix}C_3H_5'\\ J\end{matrix}\right\} + Br = \left.\begin{matrix}C_3H_5'\\ Br\end{matrix}\right\} + J$$

Allyljodid — Allylbromid

$$\left.\begin{matrix}C_3H_5'\\ Br\end{matrix}\right\} + 2\,Br = \left.\begin{matrix}C_3H_5'''\\ Br_3\end{matrix}\right\}$$

Allylbromid — Glycerylbromid

II. Man behandelt das Glycerylbromid mit essigsaurem Silber, wobei Bromsilber und Essigsäure-Glycerid durch wechselseitigen Austausch gebildet werden:

$$\left.\begin{matrix}C_3H_5'''\\ Br_3\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}(C_2H_3O')_3\\ Ag_3\end{matrix}\right\}O_3 = \left.\begin{matrix}Ag_3\\ Br_3\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}(C_2H_3O')_3\\ C_3H_5'''\end{matrix}\right\}O_3$$

1 Mol. Glycerylbromid — 3 Mol. essigsaures Silber — 3 Mol. Bromsilber — 1 Mol. Essigsäureglycerid

III. Man behandelt das Essigsäure-Glycerid mit Kalihydrat, wobei essigsaures Kalium einerseits und Glycerin andererseits entstehen:

$$\left.\begin{matrix}(C_2H_3O')_3\\ C_3H_5'''\end{matrix}\right\}O_3 + \left.\begin{matrix}K_3\\ H_3\end{matrix}\right\}O_3 = \left.\begin{matrix}(C_2H_3O')_3\\ K_3\end{matrix}\right\}O_3 + \left.\begin{matrix}C_3H_5'''\\ H_3\end{matrix}\right\}O_3$$

1 Mol. Essigsäureglycerid — 3 Mol. Kalihydrat — 3 Mol. essigsaures Kalium — 1 Mol. Glycerin

Das Glycerin findet in der Technik und in der Medicin als Arzneimittel Anwendung.

Das Glycerin wird gegenwärtig in der Technik und in der Medicin als Arzneimittel angewendet und deshalb in den Handel gebracht. Es wird im Grossen durch Behandlung von Fetten mit überhitzten Wasserdämpfen gewonnen. Man benutzt es entweder als äusserliches Mittel bei Haut- und Ohrenkrankheiten, als Zusatz zu Pomaden, Seifen und Salben, oder innerlich als Lösungsmittel für manche Arzneistoffe. Man hat ausserdem gefunden, dass thierische Stoffe, z. B. Fleisch, bei der Aufbewahrung in Glycerin nicht mehr faulen. Es eignet sich daher das Glycerin zur Conservation zootomischer und histologischer Präparate. Eine neuere Anwendung findet es zur Bereitung von **Nitroglycerin** (**Nobel's** Sprengöl), ein sehr gefährliches, als Sprengmittel benutztes Präparat.

Zusammengesetzte Aether des Glycerins.

Glyceride.

Glyceride. Analogie ihrer Zusammensetzung und Bildungsweise mit

Das Glycerin als solches verbindet sich ebensowenig mit Säuren, als sich der Alkohol mit Säuren verbindet. Wenn Säuren auf den Alkohol einwirken, so wird der extraradicale Wasserstoff des Alkohols durch das betreffende Säureradical substituirt, was wir mit Hülfe der sogenannten typischen Formulirung sehr übersichtlich erläutern können. Z. B.:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5{}'\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_3O'\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_5{}'\\C_2H_3O'\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Alkohol — Essigsäure — Essigäther — Wasser

den zusammengesetzten Aethern.

Aehnlich verhält es sich mit den zweiwerthigen Alkoholen, nur mit dem Unterschiede, dass wegen der Zweiwerthigkeit derselben 2 At. extraradicalen Wasserstoffs vorhanden sind, die durch Säureradicale ersetzt werden können. Z. B.:

I.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4{}''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}C_2H_3O'\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_4{}''\\C_2H_3O'\\H\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Aethylenalkohol — Essigsäure — einfach essigsaurer Aethylenäther — Wasser

II.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4{}''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}(C_2H_3O')_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_2H_4{}''\\(C_2H_3O')_2\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$$

Aethylenalkohol — 2 Mol. Essigsäure — zweifach essigsaurer Aethylenäther — 2 Mol. Wasser

Dieselben Beziehungen kehren wieder bei den dreiwerthigen Alkoholen.

1. Werden alle drei extraradicalen Wasserstoffatome des Glycerins durch Säureradicale ersetzt, so entstehen die **neutralen Glyceride** (Triglyceride) unter Abscheidung von 3 Mol. Wasser:

Triglyceride.

$$\left.\begin{matrix}C_3H_5{}'''\\H_3\end{matrix}\right\}O_3 + \left.\begin{matrix}(C_2H_3O')_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_3 = \left.\begin{matrix}C_3H_5{}'''\\(C_2H_3O')_3\end{matrix}\right\}O_3 + \left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$$

Glycerin — 3 Mol. Essigsäure — Essigsäure-Triglycerid — 3 Mol. Wasser

2. Werden nur **zwei** extraradicale Wasserstoffatome des Glycerins durch 2 Säureradicale ersetzt, so entstehen die **Diglyceride** unter Abscheidung von 2 Mol. Wasser:

Diglyceride.

$$\left.\begin{matrix}C_3H_5{}'''\\H_3\end{matrix}\right\}O_3 + \left.\begin{matrix}(C_2H_3O')_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_3H_5{}'''\\(C_2H_3O')_2\\H\end{matrix}\right\}O_3 + \left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$$

Glycerin — 2 At. Essigsäure — Essigsäure-Diglycerid — 2 Mol. Wasser

3. Wird endlich nur 1 At. extraradicalen Wasserstoffs des Glycerins durch ein Säureradical ersetzt, so entstehen unter Abscheidung von 1 Mol. Wasser die **Monoglyceride**:

Monoglyceride.

$$\left.\begin{matrix}C_3H_5{}'''\\H_3\end{matrix}\right\}O_3 + \left.\begin{matrix}C_2H_3O'\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_3H_5{}'''\\C_2H_3O'\\H_2\end{matrix}\right\}O_3 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Glycerin — Essigsäure — Essigsäure-Monoglycerid — 1 Mol. Wasser

Das Glycerin verhält sich demnach gegen Säuren den Alkoholen vollkommen analog, die Bildungsweise der Glyceride ist genau die der zusammengesetzten Aether, nur mit dem Unterschiede, dass wegen der dreiwerthigen Natur des Glyceryls **drei** Reihen solcher zusammengesetzter Aether möglich sind; so wie bei den dreibasischen Säuren drei Reihen von Salzen existiren. Wir unterscheiden demnach:

Sie entsprechen den drei Reihen von Salzen, welche dreibasische Säuren bilden können.

1. **Monoglyceride.** Ein Molekül der Säure verbindet sich mit 1 Mol. Glycerin unter Abscheidung von 1 Mol. Wasser.

2. Diglyceride. Zwei Moleküle der Säure verbinden sich mit 1 Mol. Glycerin unter Abscheidung von 2 Mol. Wasser.

3. Triglyceride. Drei Moleküle der Säure verbinden sich mit 1 Mol. Glycerin unter Abscheidung von 3 Mol. Wasser.

Bezeichnen wir mit R' ein beliebiges einwerthiges Säureradical, so sind die Formeln dieser Glyceride:

$$\left.\begin{matrix} C_3H_5''' \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_3 = C_3H_5 \left\{\begin{matrix} OH \\ OH \\ OH \end{matrix}\right. \qquad \left.\begin{matrix} C_3H_5''' \\ H_2.R' \end{matrix}\right\} O_3 = C_3H_5 \left\{\begin{matrix} OH \\ OH \\ OR \end{matrix}\right.$$

Glycerin Monoglycerid

$$\left.\begin{matrix} C_3H_5''' \\ H.R_2' \end{matrix}\right\} O_3 = C_3H_5 \left\{\begin{matrix} OH \\ OR \\ OR \end{matrix}\right. \qquad \left.\begin{matrix} C_3H_5''' \\ R_3' \end{matrix}\right\} O_3 = C_3H_5 \left\{\begin{matrix} OR \\ OR \\ OR \end{matrix}\right.$$

Diglycerid Triglycerid

Verhalten der Glyceride.

Dasselbe ist ebenfalls analog dem der zusammengesetzten Aether.

Auch das Verhalten der Glyceride ist dem der zusammengesetzten Aetherarten analog. Sowie Letztere durch Behandlung mit Alkalien in ein Alkalisalz der Säure und Alkohol zerlegt werden, demnach aus ihnen der Alkohol regenerirt werden kann, so auch die Glyceride. Auch sie zerfallen bei der Behandlung mit Alkalien in ein Alkalisalz der Säure unter Regeneration des Glycerins:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3O' \\ C_2H_5' \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} C_2H_3O' \\ K \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} C_2H_5' \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Essigäther Kalihydrat Essigsaures Kalium Alkohol

$$\left.\begin{matrix} C_3H_5''' \\ (C_2H_3O')_3 \end{matrix}\right\} O_3 + \left.\begin{matrix} K_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_3 = \left.\begin{matrix} (C_2H_3O)_3' \\ K_3 \end{matrix}\right\} O_3 + \left.\begin{matrix} C_3H_5''' \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_3$$

Essigsäure-Triglycerid Kalihydrat 3 Mol. essigsaures Kalium Glycerin

Ihre Zerlegung durch Alkalien ist das, was man Verseifung, ihre Zerlegung durch Bleioxyd das, was man Pflasterbildung nennt.

Diese Zerlegung der Glyceride in Säuren und Glycerin durch Alkalien nennt man Verseifung. Eine gleiche Zerlegung erleiden die Glyceride durch Behandlung mit Bleioxyd (Pflasterbildung), oder anderen Basen. Auch durch Salzsäure werden sie zersetzt; Salzsäure und Alkohol, gleichzeitig darauf einwirkend, bewirken die Bildung des Aethyläthers der vorhandenen Säure unter Freiwerden des Glycerins. Beim Erhitzen zersetzen sie sich unter Bildung von Acroleïn, auch durch Einwirkung der Luft und noch rascher des activen Sauerstoffs findet eine Zerlegung desselben statt, wobei sie sauer werden, indem gleichzeitig das Glycerin in Ameisensäure und Propionsäure zerlegt wird (Ranzigwerden der Fette). Durch Gegenwart fremder Stoffe wird diese Zersetzung beschleunigt. Ueberhitzter Wasserdampf zerlegt sie in Glycerin und freie Säure. Es beruht hierauf eine Darstellungsmethode des Glycerins im Grossen.

Die Glyceride sind entweder neutrale, ölartige Flüssigkeiten, Oele, meist in Wasser unlöslich, leicht löslich aber in Aether, oder feste oder festweiche, in Wasser unlösliche, krystallinische Stoffe.

Vorkommen.

Vorkommen. Die Glyceride gehören zu den verbreitetsten organi-

schen Verbindungen des Thier- und Pflanzenreichs. Sie sind nämlich die wesentlichen Bestandtheile der Fette, die so, wie sie in der Natur vorkommen, Gemenge verschiedener Glyceride der verschiedenen flüchtigen und nichtflüchtigen Fettsäuren der Gruppe $C_n H_{2n} O_2$ und der Oelsäurereihe darstellen. **Sie sind die wesentlichen Bestandtheile der Fette.**

Bildung und Darstellung. Die Glyceride bilden sich, wenn Glycerin mit den betreffenden Säuren in zugeschmolzenen Glasröhren längere Zeit erhitzt wird, ferner bei der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf eine Mischung des Glycerins mit der Säure, endlich zuweilen auch bei der Zersetzung gewisser zusammengesetzter Aetherarten durch Glycerin. Abgesehen von dieser künstlichen Darstellung können mehrere Glyceride auch aus den Fetten, in welchen sie enthalten sind, abgeschieden werden. **Bildung und Darstellung.**

Wir werden im Nachstehenden die wichtigeren Glyceride einzeln anführen:

I. Triglyceride.

Von neutralen zusammengesetzten Aethern des Glycerins mit anorganischen Säuren ist nur das Salpetersäure-Glycerid bekannt.

Salpetersäure-Triglycerid, Nitroglycerin: $C_3 H_5 (ONO_2)_3$. Blassgelbes, öliges Liquidum, schwerer wie Wasser, geruchlos, von süssem, gewürzhaftem Geschmack, äusserst giftig, beim Erhitzen und durch Schlag heftig explodirend. Alkalien zerlegen es in Salpetersäure und Glycerin, auch durch Schwefelwasserstoff in alkalischer Lösung wird daraus Glycerin regenerirt. Nach einiger Zeit zersetzt es sich von selbst unter Bildung von Oxalsäure und Glycerinsäure. Rasch in einem eisernen Gefässe erhitzt, detonirt es mit furchtbarer Gewalt, während es langsam erhitzt, wie Schiesspulver verpufft. **Nitroglycerin (Trinitrin).**

Wird durch Einwirkung eines Gemisches von Salpetersäure und Schwefelsäure auf Glycerin erhalten.

Das Nitroglycerin wurde, wie der Name andeutet, früher für ein Substitutionsproduct, für einen Nitrokörper gehalten. Sein chemisches Verhalten entspricht dieser Auffassung nicht. Es wird gegenwärtig im Grossen fabrikmässig bereitet, und unter dem Namen Nitroglycerin oder Nobel's Sprengöl in den Handel gebracht. Wegen seiner Gefährlichkeit auch wohl mit Sägespänen oder Kieselguhr gemischt (Dynamit). **Dynamit.**

Essigsäure-Triglycerid, Triacetin: $C_3 H_5 (OC_2 H_3 O)_3$. In Wasser unlösliche, flüchtige neutrale Flüssigkeit von 1·174 specif. Gewicht. Wird durch Erhitzen von Diacetin mit überschüssiger Essigsäure erhalten. **Triacetin.**

Buttersäure-Triglycerid, Tributyrin: $C_3 H_5 (OC_4 H_7 O)_3$. Neutrale, ölartige Flüssigkeit, die einen Bestandtheil der Kuhbutter ausmacht. **Tributyrin.**

Valeriansäure-Tryglycerid, Trivalerin: $C_3 H_5 (OC_5 H_9 O)_3$. Neutrales Oel, im Fette der Delphine vorkommend. **Trivalerin.**

Tripalmitin

Palmitinsäure-Triglycerid, Tripalmitin: $C_3H_5(OC_{16}H_{31}O)_3$. Weisse, aus kleinen Kryställchen bestehende schuppige Masse, leicht schmelzbar, nach dem Erkalten wachsartig erstarrend, unlöslich in Wasser, leichter wie dieses, wenig löslich in kaltem Alkohol, wohl aber in kochendem, leicht löslich in Aether. Das Tripalmitin ist ein Bestandtheil fast aller Fette und in vorwiegender Menge vorzüglich in den fest-weichen und flüssigen Fetten enthalten.

ist in beinahe allen Fetten enthalten.

Am besten wird es aus dem gegenwärtig vielfach zur Seifenfabrikation benutzten Palmöl dargestellt, indem man dieses stark auspresst, den Pressrückstand wiederholt mit kaltem Alkohol auswäscht, und das in kaltem Alkohol Unlösliche aus Aether umkrystallisirt.

Tristearin.

Stearinsäure-Triglycerid, Tristearin: $C_3H_5(OC_{18}H_{35}O)_3$. Farblose, perlmutterglänzende Schuppen, die bei 63° C. schmelzen und beim Erkalten zu einer amorphen Masse erstarren. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht löslich in warmem Aether und kochendem Alkohol. Wird es einige Grade über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so erstarrt es erst bei etwa 51° C. Schmilzt man wieder, so schmilzt es nun schon bei 53° C., erhält aber durch abermaliges Erstarrenlassen wieder seinen früheren Schmelzpunkt von 63° C. Hat man das bei 63° C. schmelzende um 2 Grade über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so erstarrt es nun schon bei 61° C. und schmilzt aber dann erst bei 66° C. Tristearin hat sonach drei verschiedene Schmelzpunkte: 53°, 63° und 66° C. Aehnlich verhält sich das Tripalmitin. Tristearin ist ebenfalls ein Bestandtheil fast aller Fette, namentlich aber der thierischen, und in vorwiegender Menge im Hammelstalg enthalten. Man nennt es gewöhnlich kurz Stearin, wobei, um Verwechselungen zu vermeiden, hervorgehoben werden muss, dass die sogenannten Stearinkerzen keineswegs dieses Glycerid, sondern freie Stearinsäure enthalten.

Allgemeiner Bestandtheil der Fette und vorzugsweise der Talgarten.

Man erhält Tristearin aus Hammelstalg, indem man denselben vorerst mit kaltem Aether behandelt, welcher Tripalmitin und Trioleïn auflöst, Tristearin aber grösstentheils ungelöst lässt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Aether wird es gereinigt.

Trioleïn ist der Hauptbestandtheil der fetten Oele.

Oelsäure-Triglycerid, Trioleïn: $C_3H_5(OC_{18}H_{33}O)_3$ bildet den vorwiegenden Theil der Oele oder flüssigen Fette des Thier- und Pflanzenreichs. Es wird auch wohl kurzweg Oleïn genannt. Rein dargestellt ist es ein farb- und geruchloses Oel, bei — 5° C. in Krystallnadeln erstarrend, unlöslich in Wasser, schwerlöslich in kaltem Alkohol, in Aether aber in jedem Verhältnisse löslich. An der Luft dunkelt es nach, wird sauer und riechend (ranzig), indem die Oelsäure allmälig eine Zersetzung erleidet. Leitet man in Oleïn salpetrigsaures Gas, so geht es in eine feste weisse Masse, das isomere Elaïdin über: das Glycerid der Elaïdinsäure (vergl. S. 222).

Man erhält das Trioleïn, indem man Olivenöl bis auf 0° C. erkältet, das sich fest abscheidende Tristearin und Tripalmitin entfernt und den flüssigen Theil

in Alkohol löst. Kühlt man die alkoholische Lösung bis auf 0° C. ab, so scheidet sich alles noch gelöste Tripalmitin ab und die davon getrennte Lösung, mit Wasser versetzt, liefert das Oleïn rein.

II. Mono- und Diglyceride.

Monoformin. Ameisensäure-Monoglycerid: $C_3H_5(OH)_2(OCHO)$, entsteht beim Erhitzen von Glycerin mit Oxalsäure auf 190°. Farblose Flüssigkeit, nur im luftverdünnten Raume ohne Zersetzung destillirbar. Zerfällt bei 200° in Kohlensäure und Allylalkohol. Monoformin.

Monacetin. Essigsäure-Monoglycerid: $C_3H_5(OH_2)_2(OC_2H_3O)$, mit wenig Wasser mischbare Flüssigkeit. Bildet sich beim Erhitzen von Glycerin mit Essigsäure auf 100°. Monacetin.

Diacetin. Essigsäure-Diglycerid: $C_3H_5OH(OC_2H_3O)_2$, der vorigen ähnliche Flüssigkeit. In Aether löslich, bei — 40° erstarrend. Entsteht bei längerem Erhitzen von Glycerin mit Essigsäure auf 200°. Diacetin.

Mono- und Dibutyrin: $C_3H_5(OH)_2(OC_4H_7O)$ u. $C_3H_5OH(OC_4H_7O)_2$, verhalten sich ganz ähnlich. Beide können durch Erhitzen von Glycerin mit Buttersäure unter stärkerem Druck synthetisch dargestellt werden. Mono- und Dibutyrin.

Monovalerin: $C_3H_5(OH)_2(OC_5H_9O)$, neutrales Oel, durch Ammoniak sich in Valeramid verwandelnd, und Monovalerin.

Divalerin: $C_3H_5OH(OC_5H_9O)_2$, unangenehm bitterschmeckendes Oel bei — 40° von butterartiger Consistenz, werden in analoger Weise erhalten. Divalerin.

Mono- und Dipalmitin: $C_3H_5(OH)_2(OC_{16}H_{31}O)$ und $C_3H_5OH(OC_{16}H_{32}O)_2$, sind neutrale in Wasser unlösliche krystallinische Körper. Alle drei erhält man künstlich durch Erhitzen von Palmitinsäure mit Glycerin. Je nach dem Verhältniss des Glycerins zur Säure und der Zeitdauer und Intensität des Erhitzens, erhält man die eine oder die andere Verbindung. Mono- und Dipalmitin.

Endlich sind auch Mono- und Distearin, sowie Mono- und Dioleïn auf analoge Weise dargestellt.

Man hat versucht, den Wasserstoff im Molekül des Glycerins durch Alkoholradicale und mehrwerthige Säureradicale zu substituiren, und in der That mehrere derartige Verbindungen, die aber vorläufig nur theoretisches Interesse beanspruchen können, dargestellt, unter anderen:

Mono- und Diäthylglycerin, Triäthylglycerin, endlich Monoallylin, (Monallylglycerin):

$C_3H_5\begin{cases}OH\\OH\\C_3H_5'\end{cases}$, bei der Darstellung des Allylalkohols aus Oxalsäure und Glycerin als Nebenproduct erhalten.

Natürlich vorkommende Triglyceride.

Fette sind Gemenge von Glyceriden.

Fette. Unter dem Namen Fette begreift man eine Anzahl durch gewisse gemeinsame Charaktere sich in eine physiologische Gruppe einreihender Stoffe, die keine reine einfache organische Verbindungen, sondern Gemenge solcher Verbindungen sind, aber Gemenge von einander sehr nahe stehenden Verbindungen: von Glyceriden und zwar namentlich von Triglyceriden der Palmitinsäure, Stearinsäure und Oelsäure und anderer, gewissen Pflanzenfetten oft eigenthümlichen Fettsäuren der Gruppen $C_n H_{n2} O_2$ und $C_n H_{2n-2} O_2$. Vom chemischen Standpunkte also sind die Fette Gemenge von Triglyceriden. Ihre charakteristischen Eigenschaften sind folgende: Die Fette sind fest (Talgarten), halbfest und salbenartig (Butter- und Schmalzarten), oder flüssig (Oele). Alle festen sind sehr leicht schmelzbar und werden schon unter 100° C. flüssig, d. h. ebenfalls zu Oelen. Im flüssigen Zustande durchdringen sie Papier und Zeuge und machen diese Gewebe durchscheinend, transparent (Fettflecken). In ganz reinem und frischem Zustande sind sie geruch-, farb- und geschmacklos. In Folge einer eigenthümlichen allmäligen Veränderung aber, die sie an der Luft sehr bald zu erleiden beginnen, des Ranzigwerdens, sind sie meist gelb gefärbt und riechen und schmecken mehr oder weniger unangenehm. Alle Fette sind leichter wie Wasser, schwimmen darauf und sind in Wasser vollkommen unlöslich. Hält das Wasser Stoffe aufgelöst, die, wie Emulsin, Albumin oder Gummi, den Lösungen eine schleimige Beschaffenheit, eine grössere Dichtigkeit ertheilen, so bleiben Oele, mit solchen wässerigen Lösungen geschüttelt, in Gestalt mikroskopisch kleiner Tröpfchen suspendirt, und die Flüssigkeit erhält das Ansehen der Milch (Emulsionen). Einige Fette sind in Alkohol, alle aber in Aether löslich. Sie sind nicht-flüchtig, fangen bei 300° C. unter Zersetzung zu kochen an und geben bei der trocknen Destillation Acroleïn. An und für sich brennen sie nur schwierig, mit Docht aber mit leuchtender Flamme. Sie lösen Schwefel, Phosphor und andere Stoffe auf, und sind ihrerseits mit sogenannten ätherischen Oelen mischbar.

Allgemeiner Charakter.

Vorkommen.

Vorkommen. Die Fette sind ebensowohl im Pflanzenreiche als im Thierreiche ausserordentlich verbreitet, ja es giebt wohl keine Pflanze und kein Pflanzengewebe, in denen nicht wenigstens Spuren von Fetten vorkämen. Auch im Thierorganismus finden sie sich in allen Organen, an einzelnen Stellen in grösserer Menge angehäuft, und mit Ausnahme des normalen Harns, in allen thierischen Flüssigkeiten. In den Pflanzen treten sie theils zerstreut durch die ganze Pflanze auf, theils in gewissen Organen derselben angehäuft, so namentlich in den Samenlappen und Samen überhaupt. In Thierorganismen zeigt sich das Fett gewöhnlich in eigenen Zellen eingeschlossen, vorzugsweise in grösserer Menge im

Bindegewebe, im *Panniculus adiposus* unter der Haut, im Netz der Bauchhöhle, in der Umgebung der Nieren, im Knochen- und Nervenmark, dem Gehirn, der Leber, endlich in reichlicher Menge auch in der Milch, pathologisch in der sogenannten Fettgeschwulst und der fettigen Degeneration der verschiedenen Gewebe.

Darstellung. Darstellung. Da die Fette eine ausgedehnte technische, ökonomische und pharmaceutische Anwendung finden, so werden sie im Grossen fabrikmässig gewonnen. Die häufiger in Gebrauch kommenden flüssigen Pflanzenfette gewinnt man aus den betreffenden Pflanzentheilen durch mechanische Zerstörung der Zellen, in denen sie eingeschlossen sind, mittelst Pressen und Stampfmühlen. So sind sie aber meist noch mit anderen Beimengungen, namentlich Eiweisskörpern verunreinigt, von welchen sie gewöhnlich zuerst mechanisch durch Absetzenlassen (Klären), dann durch Schütteln mit 1 bis 2 Proc. concentrirter Schwefelsäure, welche die Beimengungen verkohlt, das Fett aber grösstentheils unverändert lässt, befreit werden. Man schüttelt hierauf mit warmem Wasser wiederholt, lässt absetzen und lässt das abgehobene Fett noch durch Knochenkohle filtriren.

Anwendung der Fette. Die Gewinnung der Thierfette geschieht gewöhnlich durch Ausschmelzen derselben aus den vorher passend zerkleinerten Geweben, mit oder ohne Zusatz von Wasser, zuweilen auch durch blosses Auspressen, wie beim Fischthran.

Die wichtigsten Anwendungen der Fette sind die als Nahrungsmittel, als Arzneimittel, zur Darstellung von Seifen, Pflastern, Salben, Emulsionen, Linimenten, zur Bereitung von Firnissen, Oelfarben, der Druckerschwärze, zur Beleuchtung und Leuchtgasbereitung.

Die wichtigeren Fette sind folgende:

1. Feste vegetabilische Fette.

Cacaobutter. Cacaobutter. *Oleum s. Butyrum Cacao.* Durch Auspressen der Cacaobohnen: der Samen von *Theobroma Cacao* in der Wärme gewonnen. Gelblichweisse, talgartige Masse, härter als Hammelstalg, von mildem Geschmack und angenehmem Geruch. Schmilzt bei 29⁰ bis 30⁰ C. Besteht vorzugsweise aus Stearinsäure- und Palmitinsäureglycerid mit wenig Oelsäureglycerid. Eignet sich wegen ihrer grossen Haltbarkeit vorzugsweise zu pharmaceutischen Präparaten, bei welchen Ranzigwerden von Nachtheil wäre.

Muskatbutter. Muskatbutter, *Oleum s. Balsamum Nucistae*, aus den Samen von *Myristica moschata* gewonnen. Von talgartiger Consistenz, bräunlich oder röthlich-gelber Farbe, angenehmem Geruch und ölig gewürzhaftem Geschmack. Enthält Myristinsäure- und Oelsäureglycerid mit etwas ätherischem Oel. Anwendung wie oben.

Lorbeeröl. Lorbeeröl, *Oleum Lauri*, aus den frischen reifen Früchten von *Laurus nobilis* gewonnen. Salbenartige, grüne, stark nach den Früchten riechende Masse. Enthält vorzugsweise Laurostearinsäure- und Oelsäureglycerid, neben Harz, ätherischem Oel und grünem Farbstoff.

Palmöl. Palmöl, aus den grünen Schalen von *Avoira Elaïs* oder *Elaïs Guineensis* erhalten. Pomeranzengelbes, butterartiges, bei 27⁰ C. schmelzendes Fett von eigenthümlichem Geruch. Enthält vorzugsweise Palmitinsäure-, Laurostearinsäure- und Oelsäureglycerid nebst gelbem Farbstoff; wenn alt, auch freies Glycerin. Dient vorzüglich zur Seifenfabrikation.

Cocustalg.

Cocustalg, Cocosnussbutter. Durch Auskochen des Kerns der Nüsse von *Cocos nucifera* erhalten. Weiss, von Salbenconsistenz, milde schmeckend, schmilzt bei 20° C. und wird leicht ranzig. Enthält vorzugsweise Cocinsäure- und Oelsäureglycerid. Dient zur Bereitung von Toilettenseifen. Auch Kerzen hat man daraus verfertigt.

Zu den festen vegetabilischen Fetten gehören ferner noch die Galambutter, Mahwabutter (von *Bassia butyracea* und *longifolia*), die Carapabutter (von *Carapa Guineensis*), der Pineytalg (von *Vateria indica*) und das Kokkelskörneröl (von *Menispermum Cocculus*).

2. Flüssige vegetabilische Fette.

Fette Oele des Pflanzenreichs. Man theilt sie in nichttrocknende und trocknende ein.

Oele. Man theilt sie ein in nichttrocknende und trocknende Oele. Die Letzteren unterscheiden sich von den übrigen Oelen namentlich dadurch, dass sie in dünnen Lagen an der Luft zu einer festen zähen Masse eintrocknen; ihr specifisches Gewicht ist etwas grösser als das der übrigen Oele, sie werden weniger leicht ranzig, und geben mit salpetriger Säure kein Elaïdin. Die in ihnen enthaltene Oelsäure scheint eine andere Zusammensetzung zu besitzen (vergl. S. 224).

Nichttrocknende Oele.

Nichttrocknende Oele. Baumöl.

Baum- oder Olivenöl. *Oleum Olivarum.* Wird aus den fast reifen Früchten des namentlich im südlichen Europa gedeihenden Olivenbaums, *Olea europaea*, durch Auspressen gewonnen. Farbloses bis blassgelbes Oel von feinem Geruch und Geschmack. Besteht vorzugsweise aus Oelsäure- und Palmitinsäureglycerid, von denen Letzteres sich in der Kälte abscheidet, wodurch das Oel fest wird. Dient als Nahrungsmittel, in der Pharmacie zur Bereitung mehrerer Präparate, in der Marseiller Seifenfabrikation und zum Färben mit Krapproth in der Färberei. Auch als feines Schmiermittel findet es Anwendung.

Mandelöl.

Mandelöl. *Oleum amygdalarum dulcium.* Wird aus den Samen von *Amygdalus communis*, sowohl den süssen wie den bitteren gewonnen. Hellgelb, dünnflüssig, von sehr mildem Geschmack und wenig Geruch. Wird leicht ranzig. Es enthält beinahe nur Oelsäureglycerid. Wenn bittere Mandeln zu seiner Bereitung dienten und die Presskuchen mit Wasser befeuchtet noch einmal in der Wärme ausgepresst werden, so können sich dem Oele geringe Mengen von blausäurehaltigem Bittermandelöl, welches sehr giftig ist, sich aber durch den Geruch zu erkennen giebt, beimischen. Das Mandelöl erstarrt erst bei — 25° C. Es wird vorzugsweise zur Seifen- und Pomadenbereitung, und in der Pharmacie angewendet.

Rapsöl.

Raps- oder Räpsöl, durch Auspressen der Samen von *Brassica campestris* und *oleïfera* gewonnen, ist hell und dünnflüssig, dient, um in Lampen gebrannt zu werden, und enthält vorzugsweise Oelsäureglycerid. Ein ähnliches Oel ist das Rübsen- oder Rüböl (*Huile de navette*) aus *Brassica rapa* und *napus*.

Zu den nichttrocknenden Oelen gehören auch:

Senföl, *Oleum sinapis*, aus *Sinapis nigra* und *alba*, Erdmandelöl, aus *Arachis hypogaea*, Haselnussöl, aus den Nüssen von *Corylus Avellana*, das Behenöl, aus den Samen von *Moringa pterygosperma*, das Farnkrautwurzelöl, *Oleum Radicis Filicis Maris*, durch Ausziehen der Wurzeln von *Aspidium*

Filix Mas mit Aether erhalten (ist ein Mittel gegen den Bandwurm), das Anacardöl, aus den Samen von *Anacardium occidentale* u. a. m.

Trocknende Oele.

Leinöl, *Oleum Lini*, durch Auspressen der Samen von *Linum usitatissimum* erhalten. Gelbes, ziemlich dickflüssiges, auch bei sehr niederer Temperatur flüssig bleibendes Oel, ausser Oleïnsäure-Glycerid noch Palmitinsäure-Glycerid enthaltend. Trocknet an der Luft ziemlich rasch ein und verdickt sich. Dient zur Bereitung des Leinölfirnisses, der Buchdruckerschwärze und des Glaserkittes. Die Leinölfirnisse erhält man durch Kochen von Leinöl mit Bleiglätte und basisch essigsaurem Bleioxyd; oder indem man es unter öfterem Schütteln längere Zeit mit diesen Ingredientien zusammenstellt. Zur Bereitung der Buchdruckerschwärze erhitzt man das Leinöl, bis es unter Zersetzung siedet, zündet es hierauf an und lässt es fortbrennen, bis es eine zähe Consistenz angenommen hat. Den Glaserkitt bereitet man durch Mischen von Leinöl mit Kreide. Trocknende Oele. Leinöl. Leinölfirniss.

Hanföl, *Oleum Cannabis*, wird besonders in Russland aus den Samen von *Cannabis sativa* gewonnen. Anfangs grünliches, später gelb werdendes Oel von scharfem Geruch aber mildem Geschmack, welches zur Bereitung der Schmierseife, *Sapo viridis*, dient. Hanföl.

Mohnöl, *Oleum Papaveris*, durch Auspressen der Samen von *Papaver somniferum* erhalten. Blassgelb, dünnflüssig und wohlschmeckend. Hier und da als Speiseöl benutzt. Mohnöl.

Nussöl, *Oleum Nucum Juglandium*, durch Pressen der Kerne von *Juglans regia* dargestellt. Hellgelbes Oel von mildem Geruch und Geschmack, sehr leicht trocknend und daher zur Oelfarbenbereitung verwendet. Nussöl.

Crotonöl, *Oleum Crotonis*, durch heisses Auspressen der Samen von *Croton Tiglium* dargestellt. Bräunlichgelbes, dickliches Oel von anfangs öligem, dann brennend scharfem, lange anhaltendem Geschmack. Enthält ausser Glyceriden auch die Crotonsäure, von der der Geschmack und die heftig abführende Wirkung des Oeles herrührt. Wird als Abführmittel gebraucht. Crotonöl.

Ricinusöl, *Oleum Ricini*, durch Pressen der Samen von *Ricinus communis* gewonnen. Dickflüssiges, klares, schwach gelbliches oder farbloses Oel, ohne Geruch und von scharfem Geschmack, löst sich nicht nur in Aether, sondern auch in Alkohol leicht auf. Wirkt ebenfalls abführend und wird in der Medicin gebraucht. Es enthält neben Oleïnsäureglycerid Ricinölsäureglycerid. Liefert viele interessante Zersetzungsproducte, beim Erhitzen mit Kalilauge Caprylaldehyd, mit Ammoniak geschüttelt Ricinolamid, bei der trocknen Destillation Oenanthol, bei der Oxydation durch Salpetersäure Oenanthylsäure. Ricinusöl.

Zu den trocknenden Oelen zählen ferner noch die aus den Samen gepressten Oele:

Pinhönöl (*Jatropha multifida*), Springkörneröl (*Euphorbia Lathyris*), Madiaöl (*Madia sativa*), Kürbiskernöl (*Cucurbita Pepo*) u. a. m.

3. Feste thierische Fette.

Rindstalg, Unschlitt, *Sevum bovinum*, durch Auslassen des namentlich in der Bauchhöhle des Rindes angesammelten Fettes gewonnen. Seine Eigenschaften und Anwendungen sind bekannt. Es schmilzt bei 37° C. und besteht Rindstalg.

zu etwa $^3/_4$ aus Stearinsäure- und Palmitinsäureglycerid, der Rest ist Oelsäureglycerid.

Hammelstalg. Hammelstalg, *Sevum ovillum*, dem vorigen ganz ähnlich in jeder Beziehung, aber mehr Stearinsäureglycerid enthaltend.

Schweineschmalz. Schweineschmalz, *Axungia Porci*; dasselbe wird mit Wasser aus dem Schweinefett ausgeschmolzen. Enthält fast nur Palmitinsäure- und Oelsäureglycerid. Wird zur Salbenbereitung verwendet.

Menschenfett. Menschenfett, dem Schweineschmalz ähnlich, nur noch weicher, schmilzt bei 25° C. Enthält Stearinsäure-, Palmitinsäure- und Oelsäureglycerid.

Gänsefett. Gänsefett, ist dem Menschenfette sehr ähnlich und enthält dieselben Glyceride.

Kammfett. Kammfett, Fett von den Halstheilen des Pferdes, gelb, fester als Schweineschmalz, schmilzt erst bei 60° C. und enthält Stearinsäure- und Oelsäureglycerid.

Butter. Butter, Kuhbutter. Bestandtheil der Kuhmilch. Wird bekanntlich durch das sogenannte Buttern aus dem Rahm, den Fett- oder Milchkügelchen, die sich beim Stehen der Milch auf ihrer Oberfläche als dicklichgelbe Schicht abscheiden, gewonnen. So wie die Butter in den Haushaltungen verbraucht wird, enthält sie noch etwa $^1/_6$ ihres Gewichtes an Buttermilch, Milch und Milchkügelchen, wovon man sie durch Ausschmelzen befreit. Das Butterfett soll Myristinsäure-, Palmitinsäure-, Stearinsäure-, Capronsäure-, Caprinsäure-, Caprylsäure- und Buttersäureglycerid enthalten. Die Butter der Milch anderer Säugethiere und der Frauen verhält sich ähnlich.

4. Flüssige thierische Fette.

Eieröl. Eieröl. *Oleum ovorum*. Im Eidotter enthalten. Hochgelbes, dickflüssiges, leicht ranzig werdendes Oel. Enthält unter Anderem Glycerinphosphorsäure. Wird durch Auspressen der hart gekochten Eidotter dargestellt.

Klauenfett. Klauenfett. *Axungia pedum Tauri*. Wird aus frischen Ochsen- und Hammelsfüssen erhalten. Ein viel Oelsäure- und wenig Stearinsäureglycerid enthaltendes Oel, welches nicht leicht ranzig wird und sich auch nicht leicht verdickt. Es ist hellgelb und dünnflüssig und wird als Schmiere für Uhren- und Maschinentheile benutzt.

Fischthran. Fischthran. Dieses Oel wird durch Ausschmelzen aus dem Fette der grossen Seethiere, Walfische, Seehunde, Robben u. s. w. gewonnen. Es ist meist gemengt und enthält unter anderen Glyceriden Valeriansäureglycerid, von dem sein übler Geruch herzurühren scheint. Es wird zur Bereitung der grünen oder schwarzen Seife, und als Schmiermittel in der Loh- und Weissgerberei angewendet.

Leberthran. Leberthran. *Oleum Jeçoris Aselli*. Dieses in neuerer Zeit als Arzneimittel vielfach angewendete Oel wird aus den Lebern verschiedener Gadusarten (*Gadus Callarias*, *Gadus Carbonarius*, *Gadus Pollachius*, *Gadus Morrhua*, auch wohl aus Rajaarten) hauptsächlich in Norwegen und Newfoundland bereitet, der weisse: durch freiwilliges Ausfliessen des Oeles aus den auf einander gehäuften Fischlebern, die braunen Sorten: durch künstliches Auspressen und Auskochen. Hell- bis röthlichgelbes, dickliches Oel von fischthranartigem Geruch und mildem Geschmack. Enthält hauptsächlich Oelsäureglycerid, ausserdem andere Glyceride zum Theil flüchtiger Fettsäuren, Gallenbestandtheile und sehr geringe Mengen von Brom und Jod. Auch phosphorsaurer Kalk ist darin enthalten. Der Jodgehalt unverfälschten Oeles übersteigt kaum 0·05 Proc.

Ranzigwerden der Fette. An der Luft nehmen die Fette allmälig Sauerstoff auf, und erhalten dadurch einen unangenehmen (ranzigen) Geruch und kratzenden Geschmack. Diese Oxydation beginnt sehr bald, geht anfangs ziemlich langsam, später aber rascher vor sich, und es nehmen die Fette dadurch deutlich saure Reaction an. Durch die Gegenwart von Eiweiss, Schleim und anderen fremdartigen Materien, die sie aus den Substanzen, woraus sie erhalten werden, aufgenommen haben, wird die ranzige Zersetzung der Fette erfahrungsgemäss beschleunigt, ohne dass es entschieden wäre, ob diese Materien nur als Sauerstoff-Ueberträger, oder als Fermente wirken. Die Zersetzung der Fette selbst, welche man Ranzigwerden nennt, ist überhaupt noch nicht genau studirt, man weiss nur, dass dabei das Glycerin zuerst angegriffen und zu flüchtigen Fettsäuren oxydirt wird, sowie dass aus den freiwerdenden Fettsäuren, namentlich der Oelsäure, durch Oxydation sich mannigfache flüchtige Säuren der Gruppe $C_n H_{2n} O_2$ bilden. Wenn Oele der Luft in sehr feinvertheiltem Zustande dargeboten werden, so kann die Sauerstoffaufnahme so energisch stattfinden, dass die Temperatur sich bis zur Entzündung steigert. Ranzigwerden der Fette.

Durch Schütteln der Fette mit heissem Wasser, in welchem etwas Magnesiahydrat suspendirt ist, kann man ihnen den ranzigen Zustand wieder benehmen.

Seifen und Pflaster.

Die Glyceride mit Alkalien oder anderen basischen Oxyden in der Wärme behandelt, werden, wie schon S. 322 näher auseinandergesetzt wurde, in ganz analoger Weise zersetzt, wie die zusammengesetzten Aetherarten ein- und zweiwerthiger Alkohole; sie zerfallen dabei in Salze der in den Glyceriden enthaltenen Säuren, und in Glycerin. So giebt Tripalmitin und Kali palmitinsaures Kalium und Glycerin, Tristearin und Natron stearinsaures Natrium und Glycerin, Trioleïn und Bleioxyd ölsaures Blei und Glycerin u. s. w. Seifen und Pflaster.

Da nun die Fette Gemenge verschiedener Glyceride sind, so kann ihre Zersetzung mit Alkalien keine anderen Producte liefern, wie Glycerin und Salzgemenge der verschiedenen in den Fetten enthaltenen Säuren. Wenn wir Rindstalg, der aus Stearinsäure-, Palmitinsäure- und Oelsäuretriglycerid besteht, mit Natronlauge kochen, so erhalten wir Glycerin und ein Gemenge von stearinsaurem, palmitinsaurem und ölsaurem Natrium. Beim Kochen der Fette mit Kali- oder Natronlauge findet stets eine solche Zersetzung statt. Die Fette lösen sich dabei auf und es ist nun in der Lösung kein unzersetztes Fett mehr enthalten, sondern Glycerin und die Kalium- oder Natriumsalze der in den Fetten enthaltenen Säuren. Die Zersetzung der Fette durch kaustische Alkalien nennt man ihre **Verseifung**. Verseifung ist Zersetzung der Fette durch Alkalien,

Die gewöhnlichen **Seifen** sind demnach Gemenge der Kalium- oder Natriumsalze der in den verseiften Fetten enthaltenen Säuren. Seifen sind Gemenge von Kali- oder Natronsalzen der fetten Säuren.

Wendet man zur Zersetzung der Fette statt kaustischer Alkalien Bleioxyd an, kocht man sie mit Bleioxyd und Wasser, so erhält man Glycerin und ein Gemenge von Bleisalzen der in den Fetten enthal-

Pflaster, Gemenge von Bleioxydsalzen der fetten Säuren.

ten gewesenen Säuren, welches etwas unzersetztes Fett enthält und in der Wärme weich und knetbar ist. Diesen Vorgang nennt man Pflasterbildung und derartige Gemenge Pflaster (Bleipflaster, *Emplastra plumbea*).

Kali- und Natronseifen.

Je nach der Anwendung von Kali und Natron zur Verseifung der Fette unterscheidet man Kali- und Natron- oder Sodaseifen, je nach ihrer Consistenz harte und weiche, Kern- und Schmierseifen.

Harte und weiche, Kern- und Schmierseifen.

Die Natronseifen oder Kernseifen sind im Allgemeinen härter als die Kaliseifen oder Schmierseifen; die Seifen sind ferner in der Regel um so weicher, je mehr ölsaure, um so härter, je mehr stearinsaure Alkalien sie enthalten. Die Natronseifen, die durch Aussalzen (s. unten) erhalten werden, die sogenannten Kernseifen, enthalten neben den fettsauren Natriumsalzen nur noch Wasser, dessen Menge sehr wechselt. Die Kali- oder Schmierseifen dagegen enthalten ausser den Kaliumsalzen auch noch Glycerin und überschüssiges Kali beigemengt.

Bereitung der Seifen.

Man bereitet die Seifen, indem man die Fette mit verdünnter Kali- oder Natronlauge kocht, bis vollständige Zersetzung und vollständige Lösung eingetreten ist, und nun die Lösung, wenn Kali angewendet wurde, eindampft, wobei als Rückstand die sogenannte Schmierseife erhalten wird, oder indem man aus der Lösung die Seife durch Zusatz von Kochsalz ausscheidet. Hatte man Kalilauge zur Verseifung angewendet, so wird durch das Aussalzen: den Zusatz von Kochsalz, eine Umsetzung der Kaliseife in Natronseife und Chlorkalium bewirkt.

In den südeuropäischen Ländern, besonders im südlichen Frankreich, wo *Marseille* Hauptsitz der französischen Seifenfabrikation ist, benutzt man zur Seifenfabrikation gewöhnlich die geringeren Sorten des Olivenöls und Natronlauge, in den übrigen Ländern thierische Fette, Palmöl, Cocosnussöl und häufig Kalilauge.

Allgemeine Eigenschaften der Seifen.

Die allgemeinen Eigenschaften der Seifen sind folgende: Wenn nicht absichtlich gefärbt, sind die Seifen weiss oder grauweiss, in dünnen Scheiben durchscheinend, sie werden an der Luft nicht feucht, fühlen sich eigenthümlich fettig an, und lösen sich in Alkohol und Wasser auf, damit schäumende Lösungen bildend. Durch viel Wasser werden sie in saure sich niederschlagende Salze und gelöst bleibendes freies Alkali zerlegt. Kochsalz und andere lösliche Salze der Alkalien scheiden die Seifen aus ihren Lösungen wieder aus (Aussalzen). Durch Bittererdesalze, Kalksalze oder hartes Wasser (solches, welches viel Kalksalze enthält) entstehen in den Seifenlösungen weisse Niederschläge: Verbindungen der Kalk- oder der Bittererde mit den fetten Säuren und darauf gründet sich die in den Haushaltungen wohlbekannte Thatsache, dass sich hartes Wasser zum Waschen nicht eignet. Die Wirkung der Seife beim Waschen beruht auf der Zersetzung der Seifen durch Wasser, indem das dabei freiwerdende Alkali die Unreinigkeiten leicht wegnimmt, und andererseits die sich abscheidenden sauren fettsauren Salze Fett aufzunehmen vermögen.

Aethersäuren des Glycerins.

Als solche erscheinen nachstehende Glycerinderivate:

Glycerinschwefelsäure: $C_3 H_8 S O_6 = C_3 H_5 \begin{cases} OH \\ OH \\ OSO_2OH \end{cases}$

Glycerinschwefelsäure.

Farb- und geruchlose, sehr saure Flüssigkeit, die sehr leicht in Glycerin und Schwefelsäure zerfällt, sich als starke Säure verhält und mit Metallen die glycerinschwefelsauren Salze bildet. Dieselben enthalten 1 Atom einwerthigen Metalls, die Säure ist mithin einbasisch. Auch die Salze, alle in Wasser löslich, sind meist leicht zersetzbar.

Man erhält die Glycerinschwefelsäure durch Vermischen von Glycerin mit concentrirter Schwefelsäure. Man verdünnt mit Wasser, sättigt mit kohlensaurem Kalk, filtrirt und bringt das Kalksalz zur Krystallisation. Zur Gewinnung der freien Säure wird die wässerige Lösung des Kalksalzes durch Oxalsäure zerlegt.

Glycerinphosphorsäure: $C_3 H_9 P O_6 = C_3 H_5 \begin{cases} OH \\ OH \\ OPO(OH)_2 \end{cases}$

Glycerinphosphorsäure.

Zähe syrupartige Masse von sehr saurem Geschmack. Zerfällt schon in gelinder Wärme in Glycerin und Phosphorsäure. Die Säure ist, wie sich schon aus ihrer Formel ergiebt, zweibasisch und liefert krystallisirbare, in Wasser leicht lösliche Salze. Das Kalksalz ist dadurch ausgezeichnet, dass es aus der kalt gesättigten Lösung beim Erhitzen in perlmutterglänzenden Blättchen herausfällt.

Glycerinphosphorsäure wird durch Einwirkung von Metaphosphorsäure auf Glycerin erhalten. In eigenthümlichen, nur zum Theile gekannten Verbindungsformen ist sie im Eidotter, im Gehirn und Nervengewebe, in der Galle und in den Blutkörperchen enthalten. Ein näher gekanntes Glycerinphosphorsäurederivat ist das

Lecithin.

Lecithin: $C_{42} H_{84} N P O_9$. Undeutlich krystallinische, wachsähnliche Masse, leicht schmelzbar, in Wasser wie Stärke aufquellend, ohne sich darin zu lösen, leicht löslich in Alkohol und Aether. Beim Erhitzen zersetzt es sich, fängt Feuer und hinterlässt phosphorsäurehaltige Kohle. Verbindet sich mit Platinchlorid und mit Säuren. Kocht man seine weingeistige Lösung für sich, besser aber noch mit Säuren oder mit Basen, so zerfällt es in Bilineurin (vergl. S. 241), Glycerinphosphorsäure und fette Säuren: Stearin-, Palmitin- und Oelsäure. Man kann demgemäss das Lecithin als das Bilineurinsalz einer Glycerinphosphorsäure betrachten, in welcher 2 Atome extraradicalen (dem Alkoholreste zugehörigen) Wasserstoffs durch die Radicale fetter Säuren substituirt sind. Unter der Voraussetzung, dass die letzteren Palmitin-

säure und Oelsäure sind, kann man die rationelle Formel des Lecithins folgendermaassen schreiben:

$$C_3H_5 \begin{cases} O(C_{18}H_{33}O) \\ O(C_{16}H_{31}O) \\ OPO \begin{cases} OH \\ OC_2H_4(CH_3)_3NOH \end{cases} \end{cases}$$

Sehr wahrscheinlich existiren verschiedene Lecithine, je nach den bei ihrer Bildung concurrirenden fetten Säuren.

Man stellt das Lecithin am Zweckmässigsten aus dem Eidotter dar, welchen man mit Aetherweingeist extrahirt. Man erwärmt den Auszug zur Verjagung des Aethers, scheidet durch Alkoholzusatz die gelösten Fette ab und fällt das Filtrat mit Platinchlorid, wodurch sich das Platindoppelsalz als gelbes Pulver abscheidet. Durch Zersetzung dieses Salzes mit Schwefelwasserstoff erhält man salzsaures Lecithin, welches man mit Silberoxyd zerlegt. Das gelöste Silber wird durch Schwefelwasserstoff entfernt.

Protagon.

Protagon, ein aus dem Gehirn dargestellter Körper, scheint ein Gemenge von Lecithin und einer phosphorfreien Verbindung, Cerebrin: $C_{17}H_{33}NO_3$, zu sein.

Haloïdäther des Glycerins.

Glycerin und Wasserstoffsäuren.

Das Glycerin verbindet sich mit Wasserstoffsäuren unter Abscheidung von 1, 2 und 3 Mol. Wasser. Diese Verbindungen sind theils als wahre Haloïdäther, theils als Oxychloride, -bromide und jodide aufzufassen (Chlorhydrine).

Ihre Entstehung versinnlichen folgende Formelgleichungen:

$$\underset{\text{Glycerin}}{C_3H_8O_3} + HCl = \underset{\text{Chlorhydrin}}{C_3H_7ClO_2} + H_2O$$

$$\underset{\text{Glycerin}}{C_3H_8O_3} + 2HCl = \underset{\text{Dichlorhydrin}}{C_3H_6Cl_2O} + 2H_2O$$

$$\underset{\text{Glycerin}}{C_3H_8O_3} + 3HCl = \underset{\text{Trichlorhydrin}}{C_3H_5Cl_3} + 3H_2O$$

Wenngleich dieses Schema die allgemeine Bildungsweise der Chlorhydrine übersichtlich erläutert, so ist doch zu constatiren, dass man zwar wohl Mono- und Dichlorhydrin durch directe Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Glycerin erhält, dagegen aber Trichlorhydrin auf diese Weise bisher nicht dargestellt, sondern das Product des energischer wirkenden Phosphorchlorides ist.

Monochlorhydrin: $C_3H_7ClO_2 = C_3H_5 \begin{cases} OH \\ OH \\ Cl \end{cases}$
(Glyceryloxychlorür)

Monochlorhydrin.

bildet sich, wenn Glycerin mit Salzsäuregas gesättigt, längere Zeit auf 100° erhitzt wird, aber auch durch directe Vereinigung von Allylalkohol

mit unterchloriger Säure: $C_3H_6O + HClO = C_3H_7ClO_2$. Neutrale, ätherartig riechende, bei 227° siedende ölartige Flüssigkeit. In Wasser, Alkohol und Aether löslich. Geht durch Wasserstoff *in statu nascendi* in Propylenalkohol über. Da der Propylenalkohol ein zur Hälfte primärer, zur Hälfte secundärer bivalenter Alkohol ist, und bei der Oxydation Aethylidenmilchsäure liefert, so erläutert dieses Verhalten einerseits die Structur des Monochlorhydrins, andererseits jene des Glycerins selbst:

Monochlorhydrin	Propylenalkohol	Aethylidenmilchsäure
CH_2Cl	CH_3	CH_3
$CHOH$	$CHOH$	$CHOH$
CH_2OH	CH_2OH	$COOH$

Dichlorhydrin: $C_3H_6Cl_2O = C_3H_5\begin{cases}OH\\Cl\\Cl\end{cases}$
(Glyceryloxychlorid)

bildet sich, wenn Glycerin mit einem grossen Ueberschuss von rauchender Salzsäure behandelt wird. Leichter erhält man es durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Glycerin, am Bequemsten, indem man ein Gemisch von Glycerin und Eisessig mit Salzsäuregas sättigt und auf 100° erwärmt. Man destillirt, wäscht mit Wasser und Natriumcarbonat, und reinigt durch fractionirte Destillation. **Dichlorhydrin.**

Bei 178° siedende, ätherisch riechende ölige Flüssigkeit. Behandelt man Dichlorhydrin mit Wasserstoff *in statu nascendi*, so geht es in Isopropylalkohol (vergl. S. 126) über, welcher, wie man weiss, bei der Oxydation Aceton liefert. Dies kann ebenfalls als ein Grund für die adoptirte Structur des Glycerins und Dichlorhydrins betrachtet werden.

$$\begin{array}{lcl} CH_2Cl + 2H & & CH_3 & & HCl \\ CHOH & = & CHOH & + & \\ CH_2Cl + 2H & & CH_3 & & HCl \\ \text{Dichlorhydrin} & & \text{Isopropylalkohol} & & \end{array}$$

Bei der Behandlung mit Natrium liefert es Chlornatrium und Allylalkohol.

Trichlorhydrin: $C_3H_5Cl_3 = C_3H_5\begin{cases}Cl\\Cl\\Cl\end{cases}$
(Glycerylchlorid)

entsteht, wenn Mono- und Dichlorhydrin mit Phosphorchlorid destillirt werden. **Trichlorhydrin.**

Bei 155° siedende, dem Chloroform ähnlich riechende Flüssigkeit, welche beim Behandeln mit Silberoxyd und Wasser sich in Glycerin zurückverwandeln lässt.

Die **Bromhydrine** entstehen in ganz analoger Weise wie die Chlorhydrine, durch Einwirkung von Bromwasserstoff oder Phosphorbromid **Bromhydrine.**

auf Glycerin. **Mono-** und **Dibromhydrin** sind Flüssigkeiten, von denen erstere bei 180°, letztere bei 219° siedet. **Tribromhydrin** auch bei der directen Einwirkung von Brom auf Allylbromid oder Jodid gebildet, stellt farblose glänzende Prismen dar, die bei + 16° schmelzen und bei 219° bis 220° sieden. Geht beim Erhitzen mit Cyankalium und Alkohol in Tricyanhydrin über.

Sowie für das Glycerin selbst, sind auch für die Chlorhydrine mehrfache Isomerien theoretisch möglich. In der That sind isomere Trichlor- und Dichlorhydrine nachgewiesen und auf verschiedene Weise gewonnen. Ueber ihre Structur fehlt es aber an sicheren Anhaltspunkten. Bemerkenswerth aber ist es, dass nur das aus Glycerin dargestellte Trichlorhydrin sich in Glycerin zurückverwandeln lässt, seine auf anderen Wegen dargestellten Isomeren aber nicht.

Glycide. Die Chlor- und Bromhydrine verlieren unter gewissen Bedingungen, namentlich bei der Behandlung mit Alkalien, Chlor- oder Bromwasserstoffsäure und gehen in Verbindungen über, welche als Glycide bezeichnet werden. Eine derartige Verbindung ist

Epichlorhydrin: C_3H_5ClO. Man erhält diese Verbindung, indem man auf Dichlorhydrin Kali- oder Natronhydrat einwirken lässt:

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2Cl \end{array} + KHO = \left.\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CH \\ | \\ CH_2 \end{array}\right> O + KCl + H_2O$$

Dichlorhydrin — Epichlorhydrin

Man kann Epichlorhydrin als Aethylenoxyd betrachten, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch Monochlormethyl: CH_2Cl vertreten ist.

Epichlorhydrin. Farblose, bei 119° siedende, dem Chloroform sehr ähnlich riechende Flüssigkeit, welche sich mit Salzsäure unter Wärmeentwickelung wieder in Dichlorhydrin zurückverwandelt. Bei der Einwirkung von saurem schwefligsaurem Natrium liefert es eine Sulfonsäure: Chlormethylo-Isäthionsäure: $C_3H_7SO_4$.

Trichlorhydrin giebt bei der Behandlung mit Alkalien Dichlorglycid: $C_3H_4Cl_2$, welches sich durch Salzsäure ebenfalls in Trichlorhydrin zurückverwandelt.

Mercaptane (Sulfhydrine) des Glycerins.

Die Mercaptane sind bekanntlich Verbindungen, die man als Alkohole betrachten kann, deren Wasserrest OH durch den Schwefelwasserstoffrest SH ersetzt ist. Da aber in dem dreiwerthigen Glycerin drei Wasserreste enthalten sind, so sind Verbindungen theoretisch möglich, in welchen alle drei, oder nur zwei oder endlich nur ein Wasserrest in dieser Weise substituirt erscheinen. Diese Verbindungen sind alle dargestellt und werden

erhalten, wenn man die verschiedenen Chlorhydrine mit einer Lösung von Kaliumhydrosulfid in Weingeist behandelt.

Glyceryltrisulfhydrat. Trisulfhydrin: $C_3H_5\left\{\begin{matrix}SH\\SH\\SH\end{matrix}\right.$.

Glyceryltrisulfhydrat.

Farblose, unangenehm ätherisch riechende Flüssigkeit von 1,39 specif. Gewicht. Unlöslich in Wasser und Aether, löslich in absolutem Alkohol.

Mit Metallen giebt es den Mercaptiden analoge Niederschläge, in welchen die 3 Atome extraradicalen Wasserstoffs durch Metalle ersetzt sind. Es sind amorphe, zum Theil gefärbte Niederschläge.

Man erhält das Glyceryltrisulfhydrat durch Einwirkung von Kaliumsulfhydrat (in alkoholischer Lösung) auf Trichlorhydrin.

Glyceryldisulfhydrat; Disulfhydrin: $C_3H_5\left\{\begin{matrix}OH\\SH\\SH\end{matrix}\right.$. Farblose, sehr zähe Flüssigkeit von 1,34 specif. Gewicht, unlöslich in Wasser und Aether, löslich in absolutem Alkohol. Mit Metallsalzen giebt diese Verbindung amorphe Niederschläge, welche 2 Atome Metall enthalten. Man erhält es durch Behandlung des Dichlorhydrins mit Kaliumsulfhydrat.

Glyceryldisulfhydrat.

Glycerylmonosulfhydrat; Sulfhydrin: $C_3H_5\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\SH\end{matrix}\right.$. Farblose, zähe Flüssigkeit von 1,29 specif. Gewicht, von namentlich in der Wärme unangenehmem Geruch, wenig löslich in Wasser, nicht in Aether, leicht löslich in Weingeist. Mit den Metallsalzen bildet es in Wasser meist unlösliche Niederschläge, die 1 Atom Metall enthalten. Man erhält es in analoger Weise wie die beiden obigen Verbindungen durch Behandlung von Chlorhydrin mit Kaliumsulfhydrat.

Glycerylmonosulfhydrat.

Glycerinsulfonsäuren.

Glycerinsulfonsäuren.

Es sind drei Sulfonsäuren des Glycerins angenommen, nämlich:

$C_3H_5\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\SO_3H\end{matrix}\right.$	$C_3H_5\left\{\begin{matrix}OH\\SO_3H\\SO_3H\end{matrix}\right.$	$C_3H_5\left\{\begin{matrix}SO_3H\\SO_3H\\SO_3H\end{matrix}\right.$
Glycerinmonosulfonsäure	Glycerindisulfonsäure	Glycerintrisulfonsäure

Von diesen Säuren sind jedoch nur die beiden ersten genauer bekannt.

Glycerinmonosulfonsäure erhält man durch Einwirkung von Salpetersäure auf Glycerinmonosulfhydrat, wobei die Gruppe (SH) durch Oxydation in SO_2 (OH) übergeht. Sie stellt einen zerfliesslichen stark sauren Syrup dar und ist einbasisch. Ihre Salze sind in Wasser leicht, in Alkohol wenig löslich und nur schwierig krystallisirt zu erhalten.

Glycerinmonosulfonsäure.

Glycerindisulfonsäure dagegen erhält man leicht bei der Einwirkung von Dichlorhydrin auf neutrales schwefligsaures Kalium, nach der Formelgleichung:

Glycerindisulfonsäure.

$$\begin{cases} CH_2Cl \\ CHOH \\ CH_2Cl \end{cases} + 2(K_2SO_3) = \begin{cases} CH_2SO_3K \\ CHOH \\ CH_2SO_3K \end{cases} + 2KCl .$$

Dichlorhydrin — Schwefligsaures Kalium — Glycerindisulfonsaures Kalium — Chlorkalium

Aus dem Bleisalze der Säure erhält man durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff die freie Säure als einen unkrystallisirbaren Syrup; sie ist eine starke zweibasische Säure, welche schön krystallisirende Salze liefert. Sie wird weder von Salpetersäure, noch von Kalilauge angegriffen, zerfällt aber beim Erhitzen mit Aetzkali in Glycerin und schwefligsaures Kalium.

Glycerintrisulfonsäure.

Glycerintrisulfonsäure bildet sich in analoger Weise bei der Behandlung von Trichlorhydrin (Glycerylchlorür) mit schwefligsaurem Kalium, ist aber noch nicht näher studirt.

Ammoniakderivate des Glycerins sind zwar einige angenommen, aber kaum näher gekannt. Wir übergehen sie daher.

Polyglycerinalkohole.

Polyglycerylalkohole. So wie das Aethylen ist auch das Glyceryl als mehrwerthiges Alkoholradical durch die Eigenschaft charakterisirt, sich in Verbindungen anzuhäufen, und den Polyäthylenalkoholen entsprechende Verbindungen zu liefern. Bekanntlich erhält man die Polyäthylenalkohole durch directe Vereinigung von Aethylenalkohol und Aethylenoxyd, so wie auch beim Erwärmen von Aethylenalkohol mit Aethylenoxybromür.

Die Polyglycerylalkohole erhält man in analoger Weise bei der Behandlung von Glycerin mit Monochlorhydrin. Sie entstehen übrigens auch beim Erhitzen des Glycerins allein bis zur beginnenden Zersetzung. Bis nun sind ein Di- und ein Triglycerylalkohol dargestellt.

Es sind syrupdicke, in Wasser und Aether wenig, in Alkohol leichter lösliche Flüssigkeiten. Sie destilliren im luftverdünnten Raume unzersetzt.

Dem Glycerin entsprechende Säuren.

Den einwerthigen primären Alkoholen entspricht (S. 71) je eine einwerthige einbasische Säure, welche durch die Oxydation der Atomgruppe CH_2OH zu COOH entsteht. Den zweiwerthigen Alkoholen dagegen entsprechen, sofern sie primäre sind, je zwei Säuren: eine zweiwerthige einbasische Säure, und eine zweiwerthige zweibasische. Wenn wir für das Glycerin die Structurformel, die wir in Vorstehendem stets gebrauchten, adoptiren, so müssen auch diesem dreiwerthigen Alkohol zwei Säuren entsprechen, eine dreiwerthige einbasische, welche durch Verwandlung einer Atomgruppe CH_2OH in COOH entsteht, und eine dreiwerthige zweibasische, welche sich bilden muss, wenn auch die zweite vorhandene Atomgruppe CH_2OH in Carboxyl übergeht:

	I.	II.
CH_2OH	CH_2OH	$COOH$
$\vert$	$\vert$	$\vert$
$CHOH$	$CHOH$	$CHOH$
$\vert$	$\vert$	$\vert$
CH_2OH	$COOH$	$COOH$
Glycerin	3werthige 1basische Säure	3werthige 2basische Säure.

Die erste dieser Säuren, die Glycerinsäure, ist bekannt, und durch directe Oxydation des Glycerins darstellbar. Eine Säure der Formel II. ist die S. 299 beschriebene Oxymalonsäure (Tartronsäure); es ist aber die Darstellung dieser Säure aus dem Glycerin nicht gelungen, so dass es dahingestellt bleiben muss, ob sie wirklich in so naher Beziehung zum Glycerin steht, wie es ihre Formel erwarten lässt. Würde dem Glycerin die Structurformel

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ HOCOH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

zukommen, dieser Alkohol demgemäss die Atomgruppe CH_2OH nur einmal enthalten, so wäre es erklärt, warum aus dem Glycerin nur eine dreiwerthige einbasische Säure erhalten werden kann.

Glycerinsäure.

$C_3H_6O_4$

$$C_2H_3\begin{cases} OH \\ OH \\ COOH \end{cases} = \begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ COOH \end{array}$$

Glycerinsäure. Farblose, syrupdicke Flüssigkeit, welche bis jetzt nicht krystallisirt erhalten werden konnte. Sie schmeckt und reagirt stark sauer, zersetzt kohlensaure Salze unter Aufbrausen, und löst Eisen und Zink unter Wasserstoffgasentwickelung auf. Mit Wasser und Alkohol mischt sie sich in allen Verhältnissen. Bis auf 140° C. erhitzt, verwandelt sie sich in eine bräunliche, gummiähnliche Masse. Noch stärker erhitzt, liefert sie Pyrotrauben- und Pyroweinsäure. Mit Kalihydrat geschmolzen, zerfällt sie in Essigsäure und Ameisensäure. Wird sie aber mit concentrirter Kalilauge gekocht, so liefert sie Milchsäure, Oxalsäure und Ameisensäure. Durch die Einwirkung von Jodphosphor entsteht daraus Betajodpropionsäure. Phosphoroxychlorid erzeugt Betachlorpropionsäure.

Die Glycerinsäure liefert mit 1 Atom Metall neutrale Salze, welche meist in Wasser löslich und krystallisirbar sind.

Darstellung. Bildung und Darstellung. Sie wird neben Oxalsäure als Oxydationsproduct des Glycerins durch Salpetersäure erhalten, und bildet sich wahrscheinlich auch bei der Oxydation des Glycerins vermittelst Platin-

mohr. Ausserdem entsteht sie auch bei der freiwilligen Zersetzung des Salpetersäure-Glycerinäthers (Nitroglycerins.).

Pyrotraubensäure: $C_3H_4O_3 = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ COOH \end{array}$ Brenztraubensäure

Pyrotraubensäure.

Diese Säure ist ein Product der trockenen Destillation der Glycerinsäure, aber ausserdem auch der Weinsäure. Sie stellt eine bei 165° bis 170° siedende Flüssigkeit dar, welche jedoch bei dieser Temperatur bereits eine theilweise Zersetzung erfährt. Ist überhaupt, auch in ihren zum Theil krystallisirbaren Salzen ziemlich unbeständig. Durch Wasserstoff *in statu nascendi* wird sie in Gährungs-(Aethyliden-)milchsäure verwandelt, was die oben gegebene Structurformel unschwer vorhersehen lässt.

Carbacetoxylsäure: $C_3H_4O_4 = \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CO \\ | \\ COOH \end{array}$

Carbacetoxylsäure.

Diese der Malonsäure isomere Säure entsteht, wenn eine wässerige Lösung von Betachlorpropionsäure längere Zeit mit überschüssigem Silberoxyd gekocht wird. Sie ist nur als dicker, in Wasser leicht löslicher Syrup bekannt. Wasserstoff verwandelt sie in Glycerinsäure (nach ihrer Structur leicht verständlich), Jodwasserstoff bei 200° in Pyrotraubensäure.

Allylverbindungen.

Wie bereits Eingangs dieses Abschnittes erwähnt, tritt die in dem Glycerin und seinen Derivaten dreiwerthig fungirende, und dann als Glyceryl oder auch wohl Propenyl bezeichnete Atomgruppe C_3H_5''' unter bestimmten Verhältnissen einwerthig auf und führt dann den Namen Allyl, C_3H_5'. Es sind gewisse Umsetzungen des Glycerins selbst und seiner Derivate, aus denen die Allylverbindungen hervorgehen, wie wir bei dem Glycerin mehrfach anzuführen Gelegenheit hatten. Diese nahe Beziehung der Allylverbindungen zum Glycerin möge es rechtfertigen, dass wir sie an das Glycerin und seine Derivate anreihen.

Allylalkohol: $C_3H_6O = \left.\begin{array}{r} C_3H_5' \\ H \end{array}\right\} O = \begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$

Allylalkohol.

Wenn ein Gemisch von 4 Thln. Glycerin und 1 Thl. krystallisirter Oxalsäure der Destillation unterworfen wird, so entweicht Kohlensäure und verdünnte Ameisensäure; wenn die Temperatur über 100° gestiegen ist und man fortfährt zu erhitzen, so geht neben anderen Producten Allylalkohol über. Bei diesem Vorgange bildet sich zuerst Monoformin, das bei stärkerem Erhitzen in Allylalkohol, Kohlensäure und Wasser zerfällt:

$$C_3H_5\begin{Bmatrix}(OH)_2\\OCOH\end{Bmatrix} = C_3H_5OH + CO_2 + H_2O$$

Monoformin Allylalkohol

Zur Reinigung des Allylalkohols rectificirt man den zwischen 195° bis 260° übergegangenen Antheil des Destillates, versetzt das Rectificat mit Kaliumcarbonat, wobei sich der Allylalkohol ölförmig abscheidet, behandelt mit Aetzkali, und destillirt dann zur völligen Entwässerung über wasserfreien Baryt.

Auch durch Einwirkung von Natrium auf Dichlorhydrin wird Allylalkohol erhalten.

Farblose, stechend riechende Flüssigkeit von 0,858 specif. Gewicht bei 0°. Siedet bei 96° bis 97° und erstarrt bei — 50°. Mischt sich mit Wasser in allen Verhältnissen, wird aber aus der Lösung durch Salze abgeschieden. Liefert bei vorsichtiger Oxydation Acroleïn (S. 217), scheint sich aber direct nicht in die entsprechende Acrylsäure verwandeln zu lassen, indem diese bei energischerer Wirkung des oxydirenden Agens in Ameisensäure und Spuren anderer Säuren zerfällt. Verbindet sich direct mit 1 Mol. Chlor und Brom.

Beim Erhitzen mit Aetzkali bis auf 155° liefert der Allylalkohol Propylalkohol, Aethylalkohol, Ameisensäure, und andere nicht studirte Producte.

Derivate des Allylalkohols.

Der Allylalkohol liefert alle jene Derivate, welche man bei anderen einwerthigen Alkoholen erhält. Wir führen von ihnen nachstehende besonders auf:

Allyläther: $C_6H_{10}O = \begin{matrix}C_3H_5{}'\\C_3H_5{}'\end{matrix}\Big\} O$

Farblose, in Wasser unlösliche, bei 82° siedende Flüssigkeit. Scheint im rohen Knoblauchöle enthalten zu sein, und bildet sich bei der Einwirkung von Allyljodid auf Silberoxyd, oder auch wohl auf Kaliumallylat. Allyläther.

Ameisensäure-Allyläther: $\begin{matrix}CHO'\\C_3H_5{}'\end{matrix}\Big\} O$

Scharf riechende Flüssigkeit von 0,932 specif. Gew. bei + 17·5° bei 81 bis 83° C. siedend. Tritt als Nebenproduct bei der Darstellung des Allylalkohols aus Oxalsäure und Glycerin auf. Ameisensäure-Allyläther.

Essigsäure-Allyläther: $\begin{matrix}C_2H_3O'\\C_3H_5{}'\end{matrix}\Big\} O$ bei 98 bis 100° siedende Flüssigkeit. Essigsäure-Allyläther.

Oxalsäure-Allyläther: $\begin{matrix}C_2O_2{}''\\(C_3H_5{}')_2\end{matrix}\Big\} O_2$

Farbloses Oel von 1·055 specif. Gew. bei 15·5°, bei 206 bis 207° siedend. Liefert bei der Behandlung mit Ammoniakgas Allylalkohol und Oxamid. Oxalsäure-Allyläther.

Allylchlorid.

Allylchlorid: C_3H_5Cl, entsteht bei der Einwirkung von Salzsäure oder von Phosphorchlorür auf Allylalkohol. Farblose Flüssigkeit von 0,9547 specif. Gew. bei + 46 bis 47° siedend.

Allylbromid.

Allylbromid: C_3H_5Br, in analoger Weise dargestellt, bei 70 bis 71° siedende Flüssigkeit. Geht durch Bindung von 2 Atomen Brom in Glycerylbromid, $C_3H_5{'''}Br_3$, über.

Allyljodid.

Allyljodid: C_3H_5J, wird am Leichtesten durch Einwirkung von Jodphosphor auf Glycerin erhalten.

Farblose, eigenthümlich lauchartig riechende Flüssigkeit von 1,789 specif. Gew. bei 101° siedend. Seine alkoholische Lösung mit Quecksilber geschüttelt, liefert Quecksilberallyljodid, C_3H_5HgJ, farblose glänzende Blättchen. Durch Jodwasserstoff wird das Allyljodid in Isopropyljodid verwandelt. $C_3H_5J + 2HJ = C_3H_7J + 2J$.

Wird am Zweckmässigsten in der Weise dargestellt, dass man 10 Thle. Jod in eine Retorte bringt, 10 Thle. Glycerin hinzufügt, und dann allmälig 6 Thle. Phosphor zusetzt. Nachdem die oft sehr stürmische Reaction vorüber ist, wird abdestillirt, das Destillat durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge von freiem Jod befreit, mit Wasser gewaschen und nach dem Entwässern rectificirt.

Allylmercaptan; Allylhydrosulfid: C_3H_5SH oder $\left.\begin{matrix}C_3H_5{'}\\H\end{matrix}\right\}S$ bildet sich bei der Einwirkung von Allyljodid auf eine alkoholische Lösung von Kaliumhydrosulfid.

Allylmercaptan.

Dem Aethylmercaptan sehr ähnlich riechende, bei 90° siedende Flüssigkeit. Verhält sich gegen Quecksilberoxyd wie alle übrigen Mercaptane. Das Allylmercaptid stellt perlmutterglänzende Schuppen dar.

Allylsulfid. (Knoblauchöl): $\left.\begin{matrix}C_3H_5{'}\\C_3H_5{'}\end{matrix}\right\}S.$

Allylsulfid ist Hauptbestandtheil des Knoblauchöles.

Allylsulfid bildet den Hauptbestandtheil des ätherischen Knoblauchöles, welches man durch Destillation von Knoblauch (der Zwiebeln von *Allium sativum*) mit Wasser erhält. Ist ausserdem in dem aus den Blättern von *Alliaria officinalis* gewonnenen ätherischen Oele, sowie in anderen Cruciferen enthalten.

Farbloses, widerlich lauchartig (nach Knoblauch) riechendes gelbes Oel, schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, bei 140° siedend. Verbindet sich mit salpetersaurem Silberoxyd zu einer krystallisirenden Doppelverbindung.

Man erhält Allylsulfid rein durch wiederholte Rectification des Knoblauchöles, zuletzt über Kalium, künstlich durch Einwirkung von Allyljodid auf eine alkoholische Lösung von einfach Schwefelkalium.

Allylamin: $\left.\begin{matrix}C_3H_5{'}\\H\\H\end{matrix}\right\}N$, eine bei 58° siedende alkalisch reagirende Flüssigkeit, entsteht bei der Behandlung von Allylsenföl (s. w. unten) mit Zink und Salzsäure.

Auch Ammoniumbasen des Allyls, sowie Arsenallylverbindungen sind dargestellt.

Vierter Abschnitt.

Polyvalente Alkohole und ihre Derivate.

Vierwerthige Alkohole.

Eine Anzahl von Kohlenwasserstoffen von der allgemeinen Formel: $C_n H_{2n-2}$, stellt ungesättigte Moleküle dar, die nach gewissen Reactionen vierwerthig erscheinen und vierwerthige Alkohole liefern könnten. Es sind Gase oder sehr flüchtige Flüssigkeiten. Man kennt sie im freien Zustande und in manchen Verbindungen, aber ihre Alkohole sind nicht bekannt.

Behandelt man diese Kohlenwasserstoffe mit Brom, so nehmen sie durch einfache Addition 2 At. Brom auf, und verwandeln sich in Dibromide. Diese aber stellen noch keine gesättigten Moleküle dar, sondern vermögen sich mit noch weiteren zwei Atomen Brom zu Tetrabromiden zu vereinigen, z. B.:

$$\underset{\text{Valerylen}}{C_5 H_8} + 2\,Br = \underset{\text{Valerylendibromid}}{C_5 H_8 Br_2}$$

$$\underset{\text{Valerylendibromid}}{C_5 H_8 Br_2} + 2\,Br = \underset{\text{Valerylentetrabromid}}{C_5 H_8 Br_4}$$

Den Kohlenwasserstoffen der Aethylenreihe gegenüber (diese in Folge doppelter Bildung als gesättigte Moleküle gedacht) erscheinen diese Kohlenwasserstoffe zweiwerthig, den Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe gegenüber, von denen sie endgiltig abzuleiten sind, vierwerthig. Der Interessanteste dieser Kohlenwasserstoffe ist das

Acetylen: $C_2 H_2$. Farbloses, widrig riechendes Gas von 0,92 specif. Gewicht, nicht coërcibel, ziemlich löslich in Wasser, entzündet mit leuchtender russender Flamme brennend. Von ammoniakalischer Kupferchlorürlösung wird es unter Abscheidung eines rothen Niederschlages aufgenommen, der beim Erwärmen auf 120° C. explodirt und, mit Salzsäure Acetylen.

übergossen, reines Acetylengas entwickelt. Auch mit ammoniakalischer Silberlösung giebt es einen weissen, beim Erwärmen explodirenden Niederschlag. Diese Niederschläge sind Metallverbindungen von eigenthümlicher Zusammensetzung. Durch Wasserstoff *in statu nascendi* wird es in Aethylen verwandelt. Mit Chlor gemischt und dem Lichte ausgesetzt, explodirt das Acetylen unter Abscheidung von Kohle; unter gewissen Bedingungen aber vereinigt es sich damit zu einer öligen Flüssigkeit $C_2H_2Cl_2$, Acetylendichlorid. Auch mit Brom verbindet es sich zu Acetylendi- und Acetylentetrabromid: $C_2H_2Br_2$ und $C_2H_2Br_4$, mit Jod giebt es festes, farbloses Acetylendijodid: $C_2H_2J_2$.

Eigenthümliche Metallverbindungen.

Concentrirte Schwefelsäure löst es auf unter Bildung von Acetylenschwefelsäure, welche mit Baryt ein lösliches, krystallisirbares Salz liefert.

Bildung.

Die Bildungsweisen des Acetylens sind mannigfache. Acetylen bildet sich, wenn zahlreiche organische Verbindungen, wie Aether, Alkohol, Aldehyd, Chloroform, Methan, Aethylen, einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt werden, und wenn Kohlenstoffcalcium mit Wasser zusammengebracht wird. Man erhält es ferner bei der Einwirkung alkoholischer Kalilösung auf Aethylenbromid, $C_2H_4Br_2$, oder auch auf Monobromäthylenbromid, $C_2\overset{\frown}{H_3Br}Br_2$. Acetylen bildet sich auch, wenn man kräftige Funken eines Inductionsapparates durch Sumpfgas schlagen lässt. Ganz besonders interessant aber als bisher einziges derartiges Beispiel ist die directe Bildung des Acetylens aus Kohle und Wasserstoffgas. Man erhält nämlich Acetylen, wenn der elektrische Flammenbogen aus Gaskohlespitzen im Wasserstoffgase erzeugt wird. Im Leuchtgase sind stets geringe Mengen von Acetylen enthalten.

Kann direct aus Kohle und Wasserstoffgas dargestellt werden.

Weitere derartige Kohlenwasserstoffe sind:

Allylen.

Allylen: C_3H_4, unangenehm riechendes Gas, sich gegen ammoniakalische Kupfer- und Silberlösungen wie Acetylen verhaltend.

Crotonylen.

Crotonylen: C_4H_6, unter + 15° flüssig, bei höherer Temperatur lauchartig riechender Dampf.

Valerylen und Hexoylen.

Valerylen: C_5H_8, bei + 45° siedende Flüssigkeit.

Hexoylen: C_6H_{10}, bei + 75° bis 80° siedende Flüssigkeit.

Mit Hexoylen isomer ist der durch Einwirkung von Natrium auf Allyljodid erhaltene Kohlenwasserstoff Diallyl (Siedepunkt 59°).

Diallyl.

Die vorzüglichste Bildungsweise dieser Kohlenwasserstoffe ist die Behandlung der einfach gebromten Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe mit alkoholicher Kalilösung; z. B.:

$$\underset{\text{Monobrompropylen}}{C_3H_5Br} + KHO = \underset{\text{Allylen}}{C_3H_4} + KBr + H_2O$$

Als entschiedener, wohlcharakterisirter vierwerthiger Alkohol ist aufzufassen:

Erythrit.

Syn. Erythrogylucin. Erythromannit. Phycit.

$$C_4H_{10}O_4$$

$$\left.\begin{matrix} C_4H_6^{IV} \\ H_4 \end{matrix}\right\} O_4 \quad = \quad C_4H_6^{IV}\left\{\begin{matrix} OH \\ OH \\ OH \\ OH \end{matrix}\right.$$

Grosse, farblose, diamantglänzende Krystalle des quadratischen Systems, von schwach süssem Geschmack, beim Erhitzen auf 120° schmelzend, stärker erhitzt sich zersetzend; es bildet sich dabei ein zuckerähnliches Zersetzungsproduct, welches alkalische Kupferoxydlösungen reducirt. In Wasser ist der Erythrit leicht löslich, wenig aber in Alkohol. Mit Kalihydrat geschmolzen, liefert er unter Wasserstoffgasentwickelung Oxalsäure und Essigsäure. Platinmohr führt ihn in verdünnter Lösung in Erythrit- oder Erythroglucinsäure: $C_4H_8O_5$, über: Erythrit.

$$\underset{\text{Erythrit}}{C_4H_{10}O_4} + 2O = \underset{\text{Erythritsäure}}{C_4H_8O_5} + H_2O$$

ein Vorgang, der demjenigen der Bildung der Glycerinsäure aus Glycerin vollkommen analog ist. Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert er Oxalsäure.

Ganz analog den sonstigen mehrwerthigen Alkoholen liefert der Erythrit mit organischen Säuren neutrale und saure Aether, und mit Schwefelsäure eine gepaarte Säure, die Erythritschwefelsäure. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff geht er in Isobutyljodid über: $C_4H_{10}O_4 + 7HJ = C_4H_9J + 4H_2O + 6J$.

Der Erythrit kommt als oxalsaurer Erythrit in gewissen Flechtenarten vor, namentlich der *Roccella Montagnei*, und bildet sich beim Erhitzen der Erythrinsäure (s. unten) oder des Pikroerythrins mit Alkalien. Auch in einer Alge: *Protococcus vulgaris*, hat man ihn aufgefunden und als Phycit bezeichnet.

Nitroerythrit. Salpetersaurer Erythritäther: $\left.\begin{matrix} C_4H_6^{IV} \\ (NO_2')_4 \end{matrix}\right\} O_4$. Nitroerythrit.
Bringt man Erythrit mit gut abgekühlter rauchender Salpetersäure zusammen, und setzt dann Schwefelsäure hinzu, so scheidet sich diese Verbindung in grossen weissen Krystallen aus, die beim Schlagen mit dem Hammer heftig explodiren, und beim Erhitzen an der Luft mit glänzender Flamme verbrennen.

Erythritsäure. Erythroglycinsäure.

$C_4H_8O_5$.

$$C_3H_4\begin{cases}(OH)_3\\COOH\end{cases} = \begin{array}{l}CH_2OH\\|\\CH\ OH\\|\\CH\ OH\\|\\CO\ OH\end{array}$$

Erythritsäure. Diese **einbasische vierwerthige Säure** ist nur in Gestalt einer stark sauren krystallinischen, sehr zerfliesslichen Masse bekannt. Ihre Salze sind mit Ausnahme des **Blei- und Silbersalzes** sehr leicht löslich. Die Darstellung der Säure wurde bereits oben erwähnt.

Nach der Constitution des Erythrits sollte derselbe ähnlich dem Glycerin zwei Säuren liefern: eine ein- und eine zweibasische:

$$\begin{array}{lll}CH_2OH & CH_2OH & COOH\\ | & | & |\\ CH\ OH & CH\ OH & CHOH\\ | & | & |\\ CH\ OH & CH\ OH & CHOH\\ | & | & |\\ CH_2OH & CO\ OH & COOH\end{array}$$

Erythrit	Einbas. Säure Erythritsäure	Zweibas. Säure

Die erste dieser beiden Säuren ist die wirklich dargestellte Erythritsäure. Die Formel der zweiten **ist die der Weinsäure**. Weder aber ist es gelungen, aus Erythrit Weinsäure zu erhalten, noch hat man eine isomere Säure aus dem Erythrit bisher darzustellen vermocht.

Sechswerthige Alkohole.

Es sind nur zwei derartige Alkohole mit Sicherheit bekannt, nämlich: Mannit und Dulcit.

Mannit.

$C_6H_{14}O_6$

$$\left.\begin{array}{r}C_6H_8{}^{VI}\\H_6\end{array}\right\}O_6 \qquad C_6H_8\{(OH)_6$$

Mannit. Der Mannit stellt farblose, seidenglänzende, süss schmeckende Nadeln dar, die in Wasser und kochendem Alkohol leicht, in Aether dagegen wenig löslich sind. Seine Lösungen sind optisch unwirksam. Auf 160° C. erhitzt, schmilzt er, bei 200° C. verliert er 1 Mol. Wasser und verwandelt sich in **Mannitan**: $C_6H_{12}O_5$, eine süss schmeckende, syrupartige, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Verbindung, welche bei längerer Berührung mit Wasser allmählich wieder in Mannit zurückverwan-

delt wird. In höherer Temperatur zersetzt sich der Mannit vollständig. Er reducirt alkalische Kupferlösungen und die Lösungen der edlen Metalle nicht. Platinmohr führt ihn in die der Glycerinsäure ähnliche syrupartige Mannitsäure: $C_6H_{12}O_7$, und einen direct gährungsfähigen, aber optisch-inactiven Zucker über (Mannitose). Die Bildung der Mannitsäure ist jener der Glycerinsäure analog:

$$\underset{\text{Mannit}}{C_6H_{14}O_6} + 2O = \underset{\text{Mannitsäure}}{C_6H_{12}O_7} + H_2O$$

Unter dem Einflusse gewisser thierischer Fermente geht er ebenfalls in gährungsfähigen Zucker über, der dann weiterhin sich in Alkohol und Milchsäure umsetzt. Concentrirte Jodwasserstoffsäure wirkt auf Mannit in analoger Weise ein, wie auf Glycerin und Erythrit. Es entsteht Isohexyljodid:

$$\underset{\text{Mannit}}{C_6H_{14}O_6} + 11HJ = \underset{\text{Isohexyljodid}}{C_6H_{13}J} + 6H_2O + 10J$$

Mit concentrirter Schwefelsäure liefert er Mannitschwefelsäure: $C_6H_{14}S_3O_{15}$, mit concentrirter Salpetersäure Zuckersäure (s. u.) und Oxalsäure. Gegen organische Säuren verhält sich der Mannit ähnlich wie Glycerin. Er verbindet sich damit unter Austritt von Wasser zu den Glyceriden entsprechenden Verbindungen. Man erhält sie direct durch Einwirkung der betreffenden Säuren auf Mannit oder Mannitan, bei höherer Temperatur und in zugeschmolzenen Röhren. Bei geeigneter Einwirkung zerfallen sie in die Säuren und Mannitan. Eine derartige Verbindung ist:

Essigsäure-Mannitäther: $C_6H_8\{(OC_2H_3O)_6$, durch längeres Erhitzen von Mannit mit Essigsäureanhydrid dargestellt, weisse, körnig-krystallinische Masse, in kaltem Wasser wenig, in heissem und in Alkohol leichter löslich. Bei etwa 100° schmelzend. Essigsäure-Mannitäther.

Vorkommen und Bildung. Der Mannit ist am reichlichsten in der Manna enthalten, dem eingetrockneten Safte der Mannaesche: *Fraxinus ornus*, der durch Einschnitte in die Rinde dieser Bäume gewonnen wird. Auch in dem freiwillig ausschwitzenden Safte vieler anderer Pflanzen: der Kirsch- und Apfelbäume, der Lärche, in der Sellerie, in vielen Algen und Schwämmen, im Honigthau mehrerer Pflanzen findet sich Mannit. Die beste Sorte Manna führt den Namen *Manna cannellata*. Vorkommen u. Bildung.

Mannit bildet sich zunächst aus Zucker. Wenn man durch Säuren modificirten Rohrzucker (Invertzucker) mit Natriumamalgam behandelt, geht er in Mannit über. Bei der sogenannten schleimigen Gährung des Zuckers, sowie bei der Milchsäuregährung des Zuckers bildet sich immer auch Mannit.

Die einfachste Art Mannit zu gewinnen, besteht darin, die Manna mit kochendem Alkohol auszuziehen, und den aus der alkoholischen Lösung beim Erkalten sich ausscheidenden Mannit durch wiederholtes Umkrystallisiren zu reinigen.

Von den zusammengesetzten Aethern des Mannits verdient besondere Erwähnung:

Salpetersäure-Mannitäther. Nitromannit: $\left.\begin{matrix}C_6H_8^{VI}\\(NO_2)_6\end{matrix}\right\}O_6$.

Nitromannit.

Seidenglänzende, feine Nadeln, nicht in Wasser, wenig in kaltem Alkohol, aber reichlich in kochendem Alkohol und Aether löslich. Bei vorsichtigem Erhitzen schmelzen sie, bei stärkerem verbrennen sie mit schwacher Verpuffung. Beim Schlag explodirt der Nitromannit mit heftigem Knall. Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren; bei der Behandlung mit Schwefelammonium wird er in Mannit zurückverwandelt.

Bildet sich bei der Behandlung von Mannit mit einem Gemisch von concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure.

Ein dem Mannit isomerer, ebenfalls sechswerthiger Alkohol ist der

Dulcit (Melampyrin).

$$C_6H_{14}O_6$$

Nach dem Verhalten des Mannits erscheint es wahrscheinlich, dass er ein Derivat des normalen Hexans, C_6H_{14}, ist; der Dulcit dagegen könnte ein Derivat des isomeren Aethylisobutyls sein, wo dann die Constitutionsformeln beider Alkohole in nachstehender Weise zu schreiben wären:

Mannit.	Dulcit.
CH_2OH	HOH_2C CH_2OH
$CH\,OH$	(beide an) $C\,OH$
$CH\,OH$	$CHOH$
$CH\,OH$	$CHOH$
$CH\,OH$	CH_2OH
CH_2OH	

Dulcit.

Grosse monokline Krystalle, die schwach süss schmecken, bei 190° C. schmelzen und in höherer Temperatur sich zersetzen. Vom Mannit unterscheidet er sich durch die Form der Krystalle und die beinahe vollständige Unlöslichkeit in siedendem Alkohol. Im Uebrigen kommen seine Eigenschaften mit denen des Mannits überein. Bei der Oxydation mit Salpetersäure dagegen liefert er nicht Zuckersäure und Oxalsäure, sondern Schleimsäure und etwas Traubensäure. Gegen Jodwasserstoff verhält er sich wie der Mannit.

Vorkommen: Ist im Kraut von *Melampyrum nemorosum*, in *Scrofularia nodosa*, in *Rhinanthus crista galli*, in *Evonymus europaeus* und in einer aus Madagascar stammenden Zuckerart enthalten. Scheint aus Lactose (s. w. unten) durch Behandlung mit Natriumamalgam in saurer Lösung künstlich erhalten werden zu können.

Dem Mannitan isomer, und in ähnlicher Beziehung zu unbekannten sechswerthigen Alkoholen stehend wie dieser zum Mannit, sind:

Quercit: $C_6H_{12}O_5$, ein aus den Eicheln dargestellter, süss schmeckender, mannitähnlicher Stoff. Er krystallisirt in farblosen, wohlausgebildeten Prismen, schmilzt bei 235° C. und zersetzt sich in höherer Temperatur. Mit Salpetersäure liefert er nur Oxalsäure, mit Salpetersäure und Schwefelsäure eine detonirende Nitroverbindung, die aber nicht krystallisirbar ist; in seinen übrigen Eigenschaften gleicht er dem Mannit, von dem er sich, wie das mit ihm isomere Mannitan und die unten folgende Verbindung durch — H_2O in der Zusammensetzung unterscheidet. Quercit.

Pinit: $C_6H_{12}O_5$, wird aus einer in Californien vorkommenden Pinusart, *Pinus Lambertiana*, gewonnen. Er krystallisirt in harten, warzigen Krystallgruppen; schmeckt fast so süss wie Rohrzucker, löst sich leicht in Wasser, aber fast nicht in absolutem Alkohol; seine Lösungen drehen die Polarisationsebene nach rechts. Alkalische Kupferoxydlösungen reducirt er auch nach Behandlung mit verdünnten Säuren nicht, und ist nicht gährungsfähig. Pinit.

Isodulcit: $C_6H_{12}O_5 + H_2O$. Entsteht durch Zersetzung des Quercitrins mit verdünnter Schwefelsäure. Grosse, farblose, durchsichtige, in Wasser leicht lösliche Krystalle. Schmilzt bei 105 bis 110° unter Verlust des Krystallwassers. Giebt mit Salpetersäure oxydirt Isodulcitsäure: $C_6H_{10}O_9$. Isodulcit.

Hesperidinzucker: $C_6H_{12}O_5 + H_2O$. Durch Zersetzung des Hesperidins erhalten, farblose, leicht lösliche Krystalle. Schmilzt bei 71 bis 76° und verliert bei 100° sein Krystallwasser. Hesperidinzucker.

Zu den polyvalenten Alkoholen und ihren Derivaten zählen endlich die

Kohlehydrate.

Man versteht unter der Bezeichnung Kohlehydrate eine Reihe organischer Verbindungen, deren allgemeine Formel

$$C_x H_{2n} O_n \text{ oder } C_n (H_2O)_x$$

geschrieben werden kann, die demnach Wasserstoff und Sauerstoff in dem bei dem Wasser gegebenen Verhältnisse enthalten. Sie sind nichtflüchtig, fest und zwar theils krystallisirt, theils histologisch organisirt, theils endlich amorph. Bei der trockenen Destillation geben sie saure Producte und als Endproduct der Zersetzung durch oxydirende Agentien Oxalsäure. Salpetersäure führt sie in Zucker- oder auch wohl Schleimsäure, schliesslich aber in Oxalsäure über, und giebt als Monohydrat angewandt Nitroverbindungen. Verdünnte Säuren führen die meisten übrigen in Traubenzucker über.

Die Kohlehydrate gehören zu den allgemeinsten Pflanzenbestandtheilen, einige kommen aber auch im Thierorganismus vor. Nur wenige

sind künstlich darstellbar. Ihre chemische Constitution ist jedenfalls sehr complicirt und noch nicht völlig klar gelegt. Doch zählt man sie meist zu den Derivaten der sechswerthigen Alkohole der Formel $C_6H_8(OH)_6$ und zwar zu den Aldehyden derselben, oder zu Derivaten, welche durch Vereinigung der Moleküle der letzteren unter Wasseraustritt entstehen. Alle hierher gehörigen Verbindungen enthalten zum Mindesten 6 Atome Kohlenstoff oder ein Vielfaches dieser Zahl. Die Lösungen der meisten derselben sind optisch-activ und dient ihr Verhalten gegen das polarisirte Licht als wichtiges Unterscheidungsmerkmal. Die rechtsdrehenden bezeichnet man als dextrogyr oder +, die linksdrehenden mit lävogyr oder —.

Man theilt sie gewöhnlich in drei Gruppen ein, nämlich:

I. Traubenzuckergruppe; II. Rohrzuckergruppe; III. Cellulosegruppe.

I. Traubenzuckergruppe.

$C_6H_{12}O_6$

Sie umfasst nachstehende Verbindungen:

Traubenzucker. 1) **Traubenzucker. Glucose:** $C_6H_{12}O_6$. Dieser Zucker krystallisirt selten in deutlichen, wohlausgebildeten Krystallen, sondern meist in warzigen, krümlichen Massen (mikroskopischen rhombischen Tafeln). Schmeckt süss, jedoch weniger süss, wie der gewöhnliche Zucker (Rohrzucker), ist in Wasser und in Weingeist löslich und dextrogyr (Dextrose). Aus Alkohol krystallisirt, enthält er kein Krystallwasser und schmilzt erst bei 146° C., während der krystallwasserhaltende schon bei 86° C. schmilzt, wobei er sein Krystallwasser vollständig verliert. Bei 170° geht er in farbloses Glucosan: $C_6H_{10}O_5$, über, welches kaum süss schmeckt und durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Traubenzucker zurückverwandelt wird. In noch höherer Temperatur wird er unter Bräunung und Wasserverlust in einen Körper verwandelt, der nicht mehr süss schmeckt, nicht mehr gährungsfähig ist und die Formel: Caramel. $C_{12}H_{18}O_9$ haben soll. Man nennt diesen Körper Caramel. Es ist eine braune, in Wasser und Weingeist leicht lösliche, und grosse Mengen Wasser oder Weingeist braun färbende Substanz, die als Surrogat für Kaffee und zur Bereitung künstlichen Rums Anwendung findet. In noch höherer Temperatur zersetzt sich der Traubenzucker vollständig, unter Entwickelung zahlreicher Producte, worunter Essigsäure, Aceton, Aldehyd und Furfurol.

Der Traubenzucker verhält sich den Aldehyden vielfach ähnlich; er oxydirt sich sehr leicht, scheidet Kupferoxydul aus alkalischen Kupferoxydlösungen ab, färbt auf Zusatz von Alkalien basisch-salpetersaures Wismuthoxyd schwarz, reducirt die Oxyde der edlen Metalle und schei-

det aus alkalischen Lösungen von Quecksilbercyanid metallisches Quecksilber, aus Sublimatlösungen Calomel aus.

Reiner Traubenzucker löst sich in der Kälte in concentrirter Schwefelsäure ohne Schwärzung auf und bildet damit eine Sulfonsäure: Zuckerschwefelsäure.

Mit Basen geht der Traubenzucker einige wenig beständige Verbindungen ein; so mit Baryt und mit Bleioxyd. Man nennt solche Verbindungen Saccharate. **Saccharate.**

Mit Chlornatrium verbindet sich der Traubenzucker ebenfalls zu einer in sehr schönen Krystallen anschiessenden Verbindung, die man erhält, wenn man zuckerhaltigen Harn (den Harn von Harnruhrkranken) mit Kochsalzlösung versetzt, krystallisiren lässt. Ihre Formel ist: $2(C_6H_{12}O_6)\,2\,NaCl + H_2O$. Eine zweite Verbindung, die sich zuweilen neben der ersten bildet, und sehr grosse Krystalle darstellt, ist nach der Formel: $2(C_6H_{12}O_6), NaCl$ zusammengesetzt. Mit Bromnatrium giebt er ebenfalls eine schön krystallisirte Doppelverbindung: $2(C_6H_{12}O_6), NaBr$. **Traubenzucker-Kochsalz.**

Auch mit organischen Säuren verbindet sich der Traubenzucker zu wenig stabilen Verbindungen, deren Charakter jener der weiter unten zu beschreibenden Glucoside ist. Die Eigenschaften dieser Verbindungen sind aber noch nicht genauer studirt.

Im Traubenzucker lassen sich zwei und drei Hydroxylwasserstoffe durch Acetyl, C_2H_3O, ersetzen; man erhält diese Verbindungen, wenn man Traubenzucker mit Essigsäureanhydrid erhitzt.

Diacetyltraubenzucker: $C_6H_{10}(C_2H_3O)_2O_6$, ist eine amorphe bitter schmeckende Masse.

Triacetyltraubenzucker: $C_6H_9(C_2H_3O)_3O_6$, eine feste weisse, in Wasser schwieriger lösliche Substanz. Beide Verbindungen zerfallen sehr leicht wieder in Essigsäure und Zucker. **Di- und Triacetyltraubenzucker.**

Salpetersäure führt den Traubenzucker in Zuckersäure und Oxalsäure über. Starke Basen erzeugen daraus Glucinsäure: $C_4H_6O_3$, eine unkrystallisirbare, gelbliche Masse; behandelt man ihn mit Chlor und dann mit feuchtem Silberoxyd, so erhält man Gluconsäure: $C_6H_{12}O_7$. Bei der Destillation liefert er unter anderen Producten Aceton und Metaceton, mit concentrirten Säuren abgedampft, wird er in schwarze humusähnliche Massen verwandelt, ebenso durch Zinnchlorid. **Zuckerschwefelsäure. Glucinsäure.**

Wird eine Traubenzuckerlösung bei mittlerer Temperatur mit Hefe, einer mikroskopischen Zellenpflanze (*Torula Cerevisiae*), unter den für Gährungsvorgänge überhaupt erforderlichen Bedingungen zusammengebracht, so verwandelt er sich in Aethylalkohol und Kohlensäure und zwar derart, dass 1 Mol. Traubenzucker 2 Mol. Alkohol und 2 Mol. Kohlensäure liefert: **Geistige Gährung.**

1 Mol.	Traubenzucker	$C_6H_{12}O_6$ =
2 „	Alkohol . . .	$C_4H_{12}O_2$
2 „	Kohlensäure .	$C_2\ \ O_4$
		$C_6H_{12}O_6$

Alkohol und Kohlensäure sind aber nicht die einzigen dabei entstehenden Producte, denn in der vergohrenen Flüssigkeit finden sich auch geringe Mengen von Glycerin und Bernsteinsäure, unter Umständen auch höhere Alkohole, wie Amylalkohol und fette Säuren.

Hefe, Bildung und Eigenschaften derselben.

Die Hefe entwickelt sich in zuckerhaltigen Flüssigkeiten, die zugleich stickstoffhaltige eiweissartige Stoffe und phosphorsaure Salze enthalten, wie im Traubensafte und der Bierwürze, wenn diese Flüssigkeiten mit der Luft in Berührung sind oder waren. Die klaren Flüssigkeiten trüben sich allmählich, gerathen in Gährung und es scheiden sich die trübenden Substanzen in Gestalt einer grauen, schäumenden, breiartigen Masse von bitterem Geschmack und saurer Reaction ab: Hefe. Unter dem Mikroskop untersucht, zeigt sie sich aus kleinen ovalen, nicht selten perlschnurartig aneinandergereihten einfachen Zellen oder Bläschen (Hefekügelchen) bestehend. Dieselben haben eine Zellenmembran und einen flüssigen Inhalt. Erstere ist Cellulose, letzterer ein stickstoffhaltiger eiweissartiger Körper. Ausserdem enthalten sie Aschenbestandtheile, namentlich phosphorsaure Salze. Man unterscheidet Oberhefe, die sich bildet, wenn die zuckerhaltigen Säfte oder Würzen bei einer Temperatur von + 18° bis 25° C. gähren und Unterhefe, die vorzugsweise dann gebildet wird, wenn die Gährung bei niederer Temperatur von 0° bis + 7° C. vor sich geht. Beide sind Zellenpflanzen, die Oberhefe aber pflanzt sich durch Knospenbildung fort, während die Unterhefe sich wahrscheinlich in der Art vermehrt, dass die einzelnen Zellen platzen, und aus jedem Körnchen des Inhalts sich eine neue Zelle bildet. In ihrer Wirkung auf Zuckerlösungen unterscheiden sich Oberhefe und Unterhefe dadurch, dass Erstere eine stürmische Gährung, Letztere aber eine langsame und regelmässige hervorruft.

Ober- und Unterhefe.

Die Wirkung der Hefe auf Zuckerlösungen findet nur dann statt, wenn die Hefekügelchen mit der Zuckerlösung in unmittelbare Berührung kommen. Die Hefe wird durch alle jene Momente unwirksam, die wir S. 55 als die Fermente unwirksam machend hervorgehoben haben, so durch Austrocknen, durch Erhitzen bis auf 100° C., durch Behandlung mit Alkohol, Säuren und Alkalien. Es ist schliesslich hervorzuheben, dass zum Eintritt der geistigen Gährung eine gewisse Verdünnung der Zuckerlösung nothwendig ist (concentrirte Zuckerlösungen gähren nicht), und dass die Gegenwart einer gewissen Menge freier Säure und im Falle nur sehr wenig Hefe zugesetzt wurde, die Anwesenheit phosphorsaurer Salze und stickstoffhaltiger Körper sie begünstigt, alkalische Beschaffenheit der zuckerhaltigen Flüssigkeit, oder zu grosse Menge freier Säure sie verzögert.

Unwirksamwerden der Hefe.

Verhalten des Traubenzuckers gegen faulende thierische Stoffe. Milchsäure- und Buttersäuregährung.

Anders verhält sich der Traubenzucker gegen gewisse andere Fermente, namentlich gegen faulende thierische Membranen und faulende stickstoffhaltige Stoffe überhaupt. Mit faulenden thierischen stickstoffhaltigen Stoffen (Fleisch, Käse, thierische Häute etc.) bei mittlerer Temperatur zusammengebracht, verwandelt er sich zuerst in Milchsäure, dann

in **Buttersäure** (**Milchsäure- und Buttersäuregährung**). Diese Umsetzung lässt sich in nachstehender Weise versinnlichen:

1	Mol.	Traubenzucker	$C_6 H_{12} O_6$ =	Milchsäuregährung
2	„	Milchsäure	$2 (C_3 H_6 O_3)$ =	
2	„	„	$C_6 H_{12} O_6$ =	Buttersäuregährung
1	„	Buttersäure	$C_4 H_8 O_2$	
2	„	Kohlensäure	$C_2 \quad O_4$	
2	„	Wasserstoff	H_4	
			$C_6 H_{12} O_6$	

Schleimige Gährung.

Unter gewissen, nicht genauer gekannten Umständen erleiden Traubenzuckerlösungen eine Veränderung, die man die **schleimige Gährung** des Zuckers nennt. Der Zucker wird dabei in eine schleimige, der Cellulose ähnliche Substanz verwandelt, während gleichzeitig Milchsäure und Mannit auftritt. Diese Art von Gährung findet zuweilen in geringhaltigen weissen Weinen statt. Der Mannit entsteht hier offenbar durch einen Reductionsprocess, indem aus einer Wasserzersetzung, oder sonst wie frei werdender Wasserstoff sich auf den Zucker überträgt. Mannit ist $C_6 H_{14} O_6$. Traubenzucker $C_6 H_{12} O_6$. Die Umwandlung des Zuckers in Mannit erfolgt demnach, indem ersterer 2 At. H aufnimmt.

Vorkommen.

Vorkommen. Der Traubenzucker ist ein Bestandtheil des Saftes der Trauben, Pflaumen, Kirschen, Feigen und vieler anderer süsser Pflanzenfrüchte, er ist krystallisirt abgelagert auf den Rosinen, trocknen Feigen und anderem getrockneten Obste zu beobachten. Er ist ausserdem im Honig enthalten. Im Thierreiche findet er sich theils normal, theils pathologisch in verschiedenen Flüssigkeiten und Geweben. Normal findet er sich im Dünndarminhalte und Chylus, nach dem Genusse stärkemehl- und zuckerhaltiger Nahrungsmittel, im Lebervenenblute und spurenweise auch im Blute anderer Gefässe, in der Leber der Säugethiere und des Menschen, im bebrüteten und unbebrüteten Hühnerei, im Harn des Fötus der Kuh und des Schafes, im Harn schwangerer Frauen, in der Amnios- und Allantoisflüssigkeit der Rinder, Schafe und Schweine. **Pathologisch** ist er oft in sehr bedeutenden Mengen im Harne der Menschen enthalten, die an *Diabetes mellitus* (zuckerige Harnruhr) leiden, er findet sich im Harne überhaupt alsbald nach Reizung oder Verletzung der *medulla oblongata*. Bei *Diabetes mellitus* ist er übrigens auch in den meisten übrigen Se- und Excreten nachweisbar.

Bildung.

Bildung und Darstellung. Der Traubenzucker ist das einzige Kohlehydrat, welches mit allen seinen ihm zukommenden Eigenschaften künstlich dargestellt werden kann. Man kann ihn aus allen übrigen Kohlehydraten gewinnen, und zwar durch Behandlung mit verdünnten Säuren, namentlich verdünnter Schwefelsäure, und auch wohl durch eigenthümliche Fermente (**Diastas**). Der Traubenzucker bildet sich ferner bei der Spaltung der Glucoside: gewisser, weiter unten näher zu beschreibender organischer Verbindungen, durch verdünnte Säuren oder gewisse Fermente, doch ist dabei zu bemerken, dass der bei der Spaltung der

Glucoside erhaltene Zucker häufig mit dem Traubenzucker nicht identisch ist.

Darstellung.

Die einfachste Methode, Traubenzucker darzustellen, besteht darin, Honig mit kaltem Weingeist zu behandeln, welcher den unkrystallisirbaren Zucker auszieht, und die wässerige Lösung des Rückstandes nach vorgängiger Entfärbung mit Thierkohle zur Krystallisation zu bringen. Aus diabetischem Harne gewinnt man ihn, indem man den Harn im Wasserbade zur Syrupconsistenz abdampft und hierauf längere Zeit an einen kühlen Ort stellt, wobei der Traubenzucker auskrystallisirt. Man reinigt ihn durch wiederholtes Umkrystallisiren. Wegen seiner mehrfachen technischen Anwendungen stellt man ihn fabrikmässig dar und zwar aus Stärke, indem man dieselbe längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure kocht, die Schwefelsäure durch Kreide abscheidet, das Filtrat über Knochenkohle filtrirt, und zur Consistenz eines steifen Syrups concentrirt. Dieser wird als solcher unter dem Namen Stärkesyrup in den Handel gebracht, oder man lässt ihn bis zur Krystallisation stehen, und bringt den Zucker unter der Bezeichnung Stärkezucker in den Handel. Auch durch die Einwirkung von Malzauszug auf Stärke wird Stärkezucker dargestellt.

Praktische Bemerkungen.

Praktische Bemerkungen. Der Traubenzucker ist ein Bestandtheil des Traubensaftes, der Bierwürze, der Branntweinwürze; von der Quantität, in welcher er darin enthalten ist, hängt ganz wesentlich die Qualität der daraus zu bereitenden Getränke ab. Es ist daher wichtig, den Gehalt obiger Lösungen an Zucker zu kennen. Auch in medicinischer Beziehung kann eine Gewichtsbestimmung des in diabetischem Harne enthaltenen Zuckers von Werth erscheinen, um seine Ab- oder Zunahme, und damit auch Ab- oder Zunahme des Leidens zu constatiren.

Saccharimetrie.

Die zu diesem Zweck am Häufigsten in Anwendung gezogenen Methoden sind die optische und die Fehling'sche.

Optische Probe.

Die optische Probe basirt auf der Erfahrung, dass das Drehungsvermögen der Zuckerlösungen bei gleicher Länge der Schichte ihrem Zuckergehalte proportional ist. Kennt man daher den Drehungswinkel, der durch eine Zuckerlösung in dem Polarisationsapparate hervorgerufen wird, so kennt man damit den Zuckergehalt der Lösung. Es sind Polarisationsapparate construirt, welche den procentischen Zuckergehalt in den Apparat eingeschalteter Zuckerlösungen durch einfache Messung des Drehungswinkels angeben (Saccharimeter), und die sich daher für die Technik und Physiologie, wo es sich um eine schnell, sicher und auch in den Händen weniger Geübter leicht ausführbare Methode handelt, besonders eignen.

Polarisationsapparat.

Fehling's Methode.

Die Fehling'sche Methode beruht darauf, dass Traubenzucker aus alkalischen Kupferoxydlösungen Kupferoxydul ausscheidet, und zwar reducirt 1 Mol. Traubenzucker genau 5 Mol. Kupfervitriol. Kennt man nun den Gehalt einer titrirten, aus Kupfervitriol, weinsaurem Kali-Natron und Natronlauge bereiteten Kupferoxydlösung an Kupfer, so kann man, wenn man ermittelt, wie viel von der Zuckerlösung von unbekanntem Gehalt erforderlich ist, um aus der Kupferlösung genau alles Kupfer als Oxydul zu fällen, daraus die Menge des Zuckers berechnen. Diese Methode eignet sich nur für Traubenzucker. Die Kupferlösung (Fehling'sche Flüssigkeit) ist gewöhnlich so titrirt, dass 10 CC. derselben 0,05 Grm. Traubenzucker entsprechen, d. h. es muss zu 10 CC. der Kupferlösung zur vollständigen Reduction derselben so viel Zuckerlösung zugesetzt werden, dass darin gerade 0,05 Grm. Traubenzucker enthalten sind.

Diese Methode eignet sich besonders für die Ermittelung des Zuckergehaltes des Harns.

2) **Fruchtzucker. Levulose.** Unter diesem Namen versteht man einen unkrystallisirbaren, mit dem Traubenzucker aber in den meisten übrigen Eigenschaften und in der Zusammensetzung übereinstimmenden Zucker, der sich neben dem Traubenzucker im Honig und sauren Früchten findet, und auch bei der Behandlung des Rohrzuckers und anderer Kohlehydrate mit verdünnten Säuren, vor dem Traubenzucker sich zu bilden scheint. Vom Traubenzucker unterscheidet er sich namentlich durch seine Unfähigkeit zu krystallisiren und dadurch, dass er die Polarisationsebene nach links dreht. Er ist leichter löslich in Wasser und Weingeist, lässt sich durch Hefe direct in die geistige Gährung versetzen, gährt aber langsamer wie Traubenzucker. Beim Erhitzen verwandelt er sich in Levulosan: $C_6H_{10}O_5$, eine amorphe Masse, die, mit Wasser gekocht, sich wieder in Levulose verwandelt. Mit Salpetersäure oxydirt, liefert er Zuckersäure, Traubensäure und Oxalsäure. Mit Chlor und feuchtem Silberoxyd behandelt, Glycolsäure. Aus dem Rohrzucker und zuweilen auch aus anderen Kohlehydraten erhält man endlich zuweilen einen Zucker: Invertzucker, der ein Gemenge von gleichen Theilen Trauben- und Fruchtzucker ist. Es ist möglich, dass man unter der Bezeichnung Fruchtzucker verschiedene unkrystallisirbare Zuckerarten zusammenwirft. Frucht-zucker. Invert-zucker.

3) **Lactose.** Bildet sich aus Milchzucker beim Erwärmen mit verdünnten Säuren. Dem Traubenzucker ähnliche, warzige mikroskopische Krystalle, leicht löslich in Wasser, dreht die Polarisationsebene nach rechts, aber stärker wie Traubenzucker. Verbindet sich nicht mit Kochsalz, ist direct gährungsfähig, und reducirt alkalische Kupferoxydlösungen. Giebt bei der Oxydation mit Salpetersäure Schleimsäure. Verwandelt sich bei der Behandlung mit Natriumamalgam in saurer Lösung, wie es scheint in Dulcit. Lactose.

4) **Sorbin,** ist im Safte der Vogelbeeren enthalten. Grosse farblose, stark süss schmeckende Krystalle, leicht löslich in Wasser, mit Hefe nicht gährungsfähig; giebt bei der Oxydation mit Salpetersäure neben Weinsäure und Traubensäure Aposorbinsäure: $C_5H_8O_7$; mit Chlor und feuchtem Silberoxyd behandelt: Glycolsäure. Sorbin.

5) **Inosit. Phaseomannit:** $C_6H_{12}O_6 + 2H_2O$. Meist blumenkohlartig gruppirte, zuweilen aber auch einzeln anschiessende, und dann 3 bis 4‴ lange monokline Krystalle. Sie verwittern an der Luft unter Verlust ihres Krystallwassers, schmecken deutlich süss, sind in Wasser ziemlich leicht löslich, schwer löslich in Weingeist, unlöslich in Alkohol und Aether. Bei 100° C. verlieren sie sämmtliches Krystallwasser, bei 210° C. schmelzen sie zu einer klaren, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Masse. Bei noch höherer Hitze wird der Inosit zersetzt. Weder durch Kochen mit Salzsäure, noch mit verdünnter Schwefel- Inosit.

säure wird er verändert, auch kaustische Alkalien verändern ihn beim Kochen nicht. Aus Kupferoxydlösungen, bei Gegenwart von freiem Alkali reducirt er kein Kupferoxydul, seine wässerigen Lösungen sind optisch völlig unwirksam. Auch ist er unter keinen Bedingungen der geistigen Gährung fähig; durch faulenden Käse bei Gegenwart von Kreide geht er aber in Paramilchsäure, Propionsäure und Buttersäure über. Salpetersäure liefert Oxalsäure. Dampft man Inosit mit Salpetersäure bis fast zur Trockne ab, setzt dann Ammoniak und Chlorcalcium zu und verdunstet abermals, so entsteht eine lebhaft rosenrothe Färbung, welche für den Inosit charakteristisch ist.

Vorkommen.

Vorkommen. Der Inosit ist bisher im Herzmuskel, in dem Gewebe der Lunge, Milz, Leber, der Nieren, im Gehirn, im Traubensafte und in den unreifen Früchten von *Phaseolus communis* (den Bohnen) nachgewiesen; er scheint übrigens auch in anderen Pflanzen, so im Kraute und den Beeren des Spargels, in *Digitalis purpurea*, im Kohl und den Kartoffelsprossen vorzukommen.

Darstellung.

Darstellung. Die Gewinnung des Inosits aus unreifen Bohnen ist noch die vortheilhafteste. Man erhält ihn daraus, indem man die unreifen Früchte mit Wasser erschöpft, hierauf den wässerigen Auszug im Wasserbade bis zur Syrupsconsistenz eindampft und so lange mit Weingeist von 90 Proc. versetzt, bis die Flüssigkeit dauernd getrübt wird. Nach einiger Zeit scheiden sich aus dieser Flüssigkeit die Krystalle des Inosits aus.

Scyllit.

Scyllit. In den Organen mehrerer Plagiostomen, am reichlichsten in den Nieren des Rochen und Haifisches, aber auch in der Leber und Milz dieser Fische ist ein Stoff aufgefunden, der mit dem Inosit grosse Uebereinstimmung zeigt, sich aber davon in folgenden Punkten unterscheidet:

Er ist schwerer löslich in Wasser, krystallisirt in kleinen rhombischen Prismen, hat kein Krystallwasser und giebt mit Salpetersäure, Ammoniak und Chlorcalcium nicht die Inositreaction. Auch ist er in Salpetersäure ohne Zersetzung löslich. Seine Zusammensetzung ist noch nicht ermittelt.

II. Rohrzuckergruppe.

$C_{12}H_{22}O_{11}$

Man zählt dazu nachstehende Zuckerarten:

Rohrzucker.

1) **Rohrzucker:** $C_{12}H_{22}O_{11}$. Der Rohrzucker krystallisirt in wasserhellen, wohlausgebildeten schiefen Säulen des monoklinen Systems. Er schmeckt stärker und reiner süss als der Traubenzucker, ist leichter löslich in Wasser als dieser, schon in $^1/_3$ Wasser, dagegen weniger löslich in Weingeist. Wird er bis auf 160° C. erhitzt, so schmilzt er zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer amorphen glasigen Masse erstarrt (Gerstenzucker). Beim längeren Liegen wird diese wieder krystallinisch und dadurch undurchsichtig. Bei noch stärkerem Erhitzen geht er in Caramel über, und liefert bei der trockenen Destillation dieselben Producte wie der Traubenzucker.

Gerstenzucker.

Die Krystalle des Rohrzuckers sind luftbeständig, zerreibt man sie im Dunkeln, so leuchten sie. Ihre wässerige Lösung lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab. Wird die Lösung aber längere Zeit gekocht, so verwandelt er sich in linksdrehenden unkrystallisirbaren Zucker; eine ähnliche Veränderung erleidet er beim Kochen mit verdünnten Säuren und gewissen Salzen, wie Salmiak, Chlorcalcium, Chlorzink u. a.; ebenso wirkt Hefe: er zerfällt dadurch unter Wasseraufnahme in gleiche Moleküle Dextrose und Levulose (Invertzucker). Mit wenig Wasser etwas über 160° C. erhitzt, wird er optisch unwirksam. Der durch verdünnte Säuren modificirte Rohrzucker (Invertzucker) nimmt bei der Behandlung mit Natriumamalgam direct 2 At. H auf, und verwandelt sich in Mannit.

Gegen concentrirte Schwefelsäure, gegen Salpetersäure, gegen Oxydationsmittel und schmelzendes Kalihydrat verhält sich der Rohrzucker wie der Traubenzucker, ebenso giebt er mit gebranntem Kalk destillirt dieselben Producte wie der Traubenzucker, unter anderen Metaceton: $C_6H_{10}O$. Der Rohrzucker löst mehrere Metalloxyde auf, die in reinem Wasser nicht löslich sind, so Kupferoxyd, Eisenoxyd bei Gegenwart von Kali; er reducirt ferner Silber- und Goldlösungen, dagegen scheidet er aus alkalischen Kupferlösungen in der Kälte kein Kupferoxydul ab, wohl aber beim Erwärmen. Indigblau wird von alkalischen Zuckerlösungen entfärbt.

Der Rohrzucker scheidet in der Kälte aus alkalischen Kupferoxydlösungen kein Kupferoxydul ab.

Mit Basen bildet der Rohrzucker ebenfalls Saccharate, mit Chlornatrium eine schön krystallisirende Doppelverbindung.

Zucker-Kali: $C_{12}H_{22}O_{11}, K_2O$, ist ein syrupähnlicher Niederschlag, den concentrirte Kalilauge in einer alkoholischen Zuckerlösung hervorbringt.

Zuckerkalk: $C_{12}H_{22}O_{11}CaO$, verhält sich dem Traubenzuckerkalk analog. Diese Verbindung ist in Wasser löslich, und kann ohne Veränderung lange gekocht werden.

Auch ein Bleisaccharat ist dargestellt, ebenso ein Barytsaccharat.

Nitrosaccharose.

Ein Gemisch von concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure verwandelt ihn in Nitrosaccharose: $C_{12}H_{18}(NO_2)_4O_{11}$, eine amorphe Masse, die durch Schlag explodirt.

Mit einem grossen Ueberschuss von Essigsäureanhydrid längere Zeit auf 160° erhitzt, liefert er

Octacetylrohrzucker.

Octacetylrohrzucker: $C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_8O_{11}$, eine weisse amorphe Masse. Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert er Zuckersäure, Weinsäure, Traubensäure und Oxalsäure. Bei der Behandlung mit Chlor und Silberoxyd Gluconsäure.

Der Rohrzucker ist nicht direct gährungsfähig.

Der Rohrzucker scheint nicht direct gährungsfähig zu sein; wird er aber mit Hefe versetzt, so verwandelt er sich allmählich in Invertzucker und zerfällt dann in Alkohol und Kohlensäure. Auch die Milch- und Buttersäuregährung geht er ein, wobei er sich übrigens ebenfalls vorher erst in Traubenzucker verwandelt.

Vorkommen.

Vorkommen. Der Rohrzucker ist vor Allem im Safte des Zucker-

rohrs (*Saccharum officinarum*), dann im Safte gewisser Ahornarten, der Runkelrübe, in den Blüthenkolben der Cocospalme und in der Mohrrübe enthalten. Aus dem Zuckerrohr gewinnt man den Rohrzucker besonders in Ostindien (Manilla, Java, Benares), Westindien und der Havanna; aus den Ahornarten in Nordamerika, aus den Palmen auf einigen Südseeinseln, aus der Runkelrübe in Europa.

Gewinnung des Rohzuckers.

Gewinnung. Der Rohrzucker wird im Grossen gewonnen, seine Darstellung zerfällt in zwei Momente: 1) in die Gewinnung des Rohzuckers oder der Moscovade; 2) in das Raffiniren des Rohzuckers. Bei dem Colonialzucker geschieht Ersteres an Ort und Stelle, während das Raffiniren in den überall verbreiteten Zuckerraffinerien vorgenommen wird. Da die näheren Details dieser Verfahrungsweisen in das Gebiet der Technologie gehören, beschränken wir uns darauf, nur die allgemeinen Grundzüge derselben mitzutheilen. Der aus dem Zuckerrohr oder aus den Runkelrüben ausgepresste, oder aus den Ahornbäumen ausgeflossene Saft wird sogleich mit Kalkhydrat gekocht, wobei die vorhandenen freien Säuren gebunden werden, hierauf geklärt und zur Syrupdicke eingekocht. Beim Erkalten und Umrühren erstarrt er zu einer körnigen gelben oder gelbbraunen Masse, welche den Rohzucker oder die Moscovade darstellt, von welcher der flüssig bleibende Theil, ein schwarzbrauner Syrup, abgelassen wird. Er führt den Namen Melasse und dient zur Rumbereitung (vergl. S. 105).

Raffiniren desselben.

Das Raffiniren des Rohzuckers geschieht in den Zuckerraffinerien. Der in den Handel kommende Rohzucker wird in wenig Wasser gelöst, die Auflösung durch Knochenkohle entfärbt, mit Ochsenblut (durch dessen gerinnendes Eiweiss) geklärt, die filtrirte klare Auflösung bei möglichst niederer Temperatur, auch wohl in luftverdünntem Raume (Howard's Apparat) bis zum Krystallisationspunkte eingedampft und hierauf, wenn er als sogenannter Hutzucker erhalten werden soll, in thönerne Formen geschöpft. Man verhindert die regelmässige Krystallisation durch wiederholtes Umrühren und erhält dann eine gestörte Krystallisation, in Gestalt einer körnig krystallinischen Masse. Der noch darin gebliebene unkrystallisirbare Zucker wird durch Auflegen von nassem Thon auf die Basis der Hüte, von dem aus dem Thon allmählich ausfliessenden Wasser verdrängt und läuft aus der Oeffnung in der Spitze der Hutformen ab. Man nennt dies das Decken des Zuckers. Will man den Zucker in regelmässigen Krystallen haben (Kandiszucker), so werden in die bis zum Krystallisationspunkte eingedampfte Zuckerlösung Bindfaden oder Holzstäbchen gehängt, an welche sich dann regelmässige Krystalle ansetzen.

Hutzucker. Kandis-Zucker.

Zur quantitativen Bestimmung des Rohrzuckers eignet sich am Besten die polariskopische Methode mittelst des Ventzke-Soleil'schen Saccharimeters.

Trehalose.

2) **Trehalose**: $C_{12}H_{22}O_{11} + 2H_2O$. Unter diesem Namen versteht man eine aus der Trehala, einem im Orient vielfach als Nahrungsmittel gebrauchten Stoffe, dargestellte Zuckerart. Die Trehala ist das Product eines Insektes aus der Classe der Coleopteren: *Larinus nidificans*. Die Trehalose unterscheidet sich vom Rohrzucker durch ihre Krystallform, den Krystallwassergehalt, Löslichkeit in Alkohol, ein nahezu dreimal grösseres Rotationsvermögen als das des Rohrzuckers, ausserdem noch dadurch, dass sie durch Erwärmen bis auf 180° C. noch nicht verändert, und durch verdünnte Säuren nur sehr langsam in nichtkrystallisirbaren Zucker verwandelt wird. Mit Hefe gährt diese Zuckerart sehr

langsam und unvollständig. Man erhält sie durch Auskochen der Trehala mit Alkohol.

3) **Mycose**: $C_{12}H_{22}O_{11} + 2H_2O$. Diese aus dem Mutterkorn dargestellte Zuckerart unterscheidet sich von der vorigen nur durch ein schwächeres Rotationsvermögen, wie das der Trehalose. **Mycose.**

4) **Melezitose**: $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$. Diese Zuckerart wurde aus der sogenannten Manna von Briançon, die sich auf den jungen Trieben des Lerchenbaums (*méléze*, *Larix Europaea*) findet, dargestellt. Die Melezitose unterscheidet sich vom Rohrzucker durch einen weniger süssen Geschmack, und durch ein um $^1/_4$ stärkeres Rotationsvermögen. Bei der Einwirkung der Schwefelsäure nimmt letzteres langsamer ab, als das des Rohrzuckers, und geht nicht in die entgegengesetzte Richtung über. **Melezitose.**

5) **Melitose**: $C_{12}H_{22}O_{11} + 3H_2O$. Die australische Manna (von *Eucalyptusarten*) besteht im Westlichen aus Melitose. Sie stellt feine verfilzte Nadeln dar, die einen schwach süssen Geschmack besitzen und in Wasser leicht löslich sind. Die Lösung dreht die Polarisationsebene nach rechts und reducirt nicht alkalische Kupferoxydlösungen. Bei 100° C. verliert sie Krystallwasser. Bei höherer Temperatur findet Zersetzung statt. Durch Hefe wird die Melitose zwar in Gährung versetzt, allein man erhält nur halb so viel Alkohol und Kohlensäure, als aus einer gleichen Menge Traubenzucker. Gleichzeitig entsteht ein nicht gährungsfähiger Körper, das Eucalyn: $C_6H_{12}O_6$. Dasselbe ist syrupartig und lenkt die Polarisationsebene nach rechts ab. Er reducirt alkalische Kupferoxydlösungen zu Oxydul. Auch durch Einwirkung von Säuren auf Melitose scheint sich dieser Stoff zu bilden. **Melitose.** **Eucalyn.**

6) **Synanthrose**: $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$. Das Inulin begleitend, in allen knollentragenden Compositen enthalten. Am Reichlichsten in *Dahlia variabilis* und *Helianthus tuberosus* zur Zeit der Reife. Weisse, amorphe, lockere, hygroskopische Masse, in absolutem Alkohol schwer, in Aether unlöslich. Optisch inactiv. Reducirt Kupferoxydlösungen bei längerem Erwärmen. Liefert mit verdünnten Säuren behandelt Dextrose und Levulose. Nicht gährungsfähig. Liefert mit Kalk und Baryt Saccharate. **Synanthrose.**

7) **Milchzucker**: $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$. Krystallisirt in milchweissen, vierseitigen, harten, zwischen den Zähnen knirschenden Prismen. Er schmeckt ziemlich schwach süss, ist in kaltem Wasser schwerer löslich, als die bisher abgehandelten Zuckerarten (er bedarf 6 Thle. kaltes Wasser zur Lösung), löst sich leicht in kochendem Wasser, ist aber unlöslich in Alkohol und Aether. In seiner geringeren Löslichkeit in Wasser ist es begründet, dass er nie als Syrup erscheint, auch an der Luft nicht feucht wird. Seine wässerige Lösung dreht die Polarisationsebene nach rechts. Bis auf 130° C. erhitzt, verliert er sein Krystallwasser, stärker erhitzt geht er in eine braune unkrystallisirbare Masse, Lactocaramel: **Milchzucker.**

$C_6H_{10}O_5$, über. Die Producte der trocknen Destillation des Milchzuckers sind die der übrigen Zuckerarten.

Mit Basen bildet der Milchzucker wie die übrigen Zuckerarten Saccharate. Aus alkalischer Kupferoxydlösung scheidet er schon in der Kälte Kupferoxydul aus; allein während 180 Gewichtstheile Traubenzucker 397 Gewichtstheile Kupferoxyd reduciren, reduciren ebenso viele Gewichtstheile Milchzucker nur 298 Kupferoxyd. Die durch Reduction der Kupferoxydsalze aus dem Milchzucker sich bildenden Oxydationsproducte sind saurer Natur.

Verdünnte Säuren verwandeln den Milchzucker in Lactose (s. oben), Salpetersäure führt ihn in Schleimsäure, Zuckersäure, Weinsäure, Traubensäure und Oxalsäure über. Behandelt man ihn in der Wärme mit Brom und Wasser und kocht mit Silberoxyd oder einer anderen Base, so entsteht eine krystallisirbare, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Säure von der empirischen Formel: $C_6H_{10}O_6$, welche mit der Diglycoläthylensäure isomer ist und daher den Namen Isodiglycoläthylensäure oder Lactonsäure erhalten hat. Sie liefert krystallisirbare Salze. Auch aus arabischem Gummi hat man sie erhalten. Bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid liefert er ein Acetat, in welchem 8 Hydroxylwasserstoffatome durch Acetyl ersetzt sind: Octacetylmilchzucker.

Isodiglycoläthylensäure.

Versetzt man eine mässig verdünnte Milchzuckerlösung, die freie Säure enthält, mit Hefe, so geht sie allmählich, wobei sich der Milchzucker vorher in Lactose verwandelt, in geistige Gährung über und liefert Alkohol und Kohlensäure. Durch faulende Stoffe aber, namentlich durch sich zersetzendes Caseïn erleidet er die Milch- und Buttersäuregährung. Hierauf beruht das Sauerwerden der Milch (s. unten).

Vorkommen.

Vorkommen. Der Milchzucker ist bis nun ein dem Thierreiche ausschliesslich zukommender Körper. Er ist nämlich bisher in der Milch aller Säugethiere, in der er einen der wesentlichen Bestandtheile ausmacht, ferner in der Amniosflüssigkeit der Kuh, pathologisch im milchähnlichen Inhalt gewisser Pseudoorganisationen (Lactocele), und als pathologisches sehr seltenes Secret der männlichen Brustdrüse, — im Pflanzenreiche aber noch nirgends aufgefunden.

Darstellung.

Darstellung. Man gewinnt den Milchzucker im Grossen in den Käsereien, indem man die Molken: die nach der Abscheidung des Käsestoffs aus der Milch erhaltene Flüssigkeit, zur Krystallisation abdampft. Im Kleinen erhält man ihn aus der Milch, indem man Kuhmilch mit fein gepulvertem gebrannten Gyps bis zum Kochen erhitzt, hierauf zur Trockne abdampft und den Rückstand zuerst mit Aether, der das Fett auszieht, hierauf mit verdünntem Weingeist auskocht. Aus der weingeistigen Lösung wird der Milchzucker durch Krystallisation erhalten.

Praktische Bemerkungen.

Praktische Bemerkungen. Der Milchzucker findet unter der officinellen Bezeichnung: *Saccharum lactis*, in der Pharmacie als Zusatz zu Arzneipulvern eine ziemlich ausgedehnte Anwendung. Er empfiehlt sich für diesen Zweck durch den Umstand, dass er an der Luft nicht feucht wird, was bei dem Rohrzucker, wenn er fein gepulvert ist, gern eintritt.

III. Cellulosegruppe.

$(C_6 H_{10} O_5)_x$

1) **Cellulose. Pflanzenzellstoff.** Die reine Cellulose besitzt je nach dem Material, aus dem sie dargestellt wurde, ein abweichendes äusseres Aussehen, und zeigt häufig noch die Form des pflanzlichen Gewebes, welches zu ihrer Bereitung diente. Cellulose.

Im Allgemeinen ist sie weiss, geschmack- und geruchlos, unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln: in Wasser, Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen, in verdünnten Säuren und verdünnten Alkalien. Dagegen löst sie sich in Kupferoxyd-Ammoniak zu einer klaren, blauen, etwas klebrigen Flüssigkeit auf; Salzsäure aber fällt sie wieder aus dieser Lösung. In concentrirter Schwefelsäure quillt sie anfangs auf, löst sich aber dann vollständig, und auf Zusatz von Wasser scheiden sich weisse Flocken aus, die ähnlich wie Stärkemehl durch Jod blau gefärbt werden (Amyloid). Es beruht auf diesem Verhalten eine Reaction auf Cellulose: befeuchtet man nämlich Cellulose haltende Gewebe mit Jodlösung und setzt hierauf concentrirte Schwefelsäure zu, so färben sich die aus Cellulose bestehenden Theile derselben blau. Wird Papier (mehr oder weniger reine Cellulose) einige Augenblicke in ziemlich concentrirte Schwefelsäure getaucht, und hierauf mit Wasser und Ammoniak sorgfältig ausgewaschen, so ist es oberflächlich in Amyloïd verwandelt und bildet dann eine dem Pergament ähnliche Substanz (Pergamentpapier, vegetabilisches Pergament). Bei längerer Einwirkung der Schwefelsäure löst sich die Cellulose auf und in der Lösung ist dann Dextrin enthalten. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird sie in Traubenzucker verwandelt, durch schmelzendes Kalihydrat, und längeres Kochen mit Salpetersäure in Oxalsäure. Durch Salpetersäuremonohydrat, oder ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure geht sie in eine Nitroverbindung: Pyroxylin (Schiessbaumwolle) über. Bei der trockenen Destillation giebt sie saure Producte, worunter Essigsäure und empyreumatische Oele (Kreosot u. a.).

Pergamentpapier.

Wird durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Traubenzucker verwandelt.

In der Cellulose sind drei Hydroxylwasserstoffatome durch Acetyl: C_2H_3O, ersetzbar. (Triacetyl-Cellulose.)

Vorkommen. Die Cellulose ist der wesentliche Bestandtheil und vielleicht auch der einzige der Zellmembran der Pflanzen, daher im Pflanzenreiche allgemein und zwar bis zu den niedersten Gliedern herab verbreitet. Die Baumwolle ist fast reine Cellulose. Im Thierreiche findet sich die Cellulose, oder ein jedenfalls sehr nahe verwandter Körper (Tunicin) als Bestandtheil des Mantels der Tunicaten (*Ascidiae* und *Thaliadae*). In den Pflanzen kommt übrigens die Cellulose häufig, so namentlich im Holz mit anderen Stoffen: den sogenannten incrustirenden Materien, verbunden vor, die theils in den Zellen abgelagert sind, Vorkommen.

theils die Wände derselben durchdringen und die Cohäsionsverhältnisse der Cellulose in den verschiedenen Pflanzen bedingen.

Darstellung.

Darstellung. Die einfachste Methode, Cellulose rein darzustellen, besteht darin, dass man Leinwand, Baumwolle oder Hollundermark durch Behandlung mit den verschiedenen Auflösungsmitteln von allen löslichen Stoffen befreit. Man erreicht dies am besten, indem man die Substanz zuerst mit Wasser, dann mit verdünnter Kalilauge auskocht, hierauf zur Zerstörung der färbenden Stoffe mit Chlorwasser behandelt, und nun noch so lange mit verdünnter Essigsäure, Alkohol, Aether und Wasser auszieht, als diese Lösungsmittel noch etwas aufnehmen.

Feines Filtrirpapier ist übrigens fast reine Cellulose.

Schiessbaumwolle.

Pyroxylin. Schiessbaumwolle. Man erhält diesen explosiven Körper, wie bereits oben erwähnt wurde, durch Einwirkung von Salpetersäure-Monohydrat, oder eines Gemisches von Salpetersäure und Schwefelsäure auf Baumwolle. Ohne sich in der Säure zu lösen, oder ihr äusseres Ansehen irgendwie zu ändern, verwandelt sich die Baumwolle in Nitroverbindungen, die als Cellulose betrachtet werden können, in welchen mehrere Wasserstoffatome durch NO_2 ersetzt sind.

Sowie man sie gewöhnlich erhält, ist sie jedenfalls ein Gemenge mehrerer höher oder weniger hoch nitrirter Verbindungen, und besitzt je nach der Bereitungsweise abweichende Eigenschaften. Durch ihr Aussehen unterscheidet sie sich durchaus nicht von gewöhnlicher Baumwolle, dagegen ist sie aber in hohem Grade explosiv. Durch Schlag, oder in höherer Temperatur verbrennt sie nämlich unter Verpuffung sehr rasch und ohne Kohle zu hinterlassen. Man wendet sie mit Vortheil zum Felsensprengen an. Da sie von den stärksten chemischen Agentien: namentlich von Säuren und Alkalien, von Chromsäure und übermangansaurem Kalium u. s. w. nicht angegriffen wird, kann man sie auch mit Vortheil benutzen, um starke Säuren, Laugen, leicht zersetzbare Lösungen, wie Lösungen von Chromsäure, übermangansaurem Kalium u. dergl. zu filtriren. In feuchtem Zustande zersetzt sie sich allmählich. Durch reducirende Agentien: durch Essigsäure und metallisches Eisen, wird sie wieder in gewöhnliche Wolle verwandelt.

Die Auflösung der Schiessbaumwolle in einem Gemisch von Alkohol und Aether führt den Namen Collodium.

Die durch Eintauchen von sorgfältig gereinigter Baumwolle in ein Gemisch von 1 Vol. concentrirter Schwefelsäure und 2 Vol. rauchender Salpetersäure (5 Minuten lang) und nachheriges vollständiges Auswaschen mit Wasser dargestellte Schiessbaumwolle ist in Wasser und Weingeist unlöslich, und löst sich auch in einem Gemisch von Alkohol und Aether nicht auf. Dagegen aber löst sie sich, dadurch bereitet, dass man 1 Thl. Baumwolle in eine noch warme Auflösung von 20 Thln. Kalisalpeter in 31 Thle. concentrirter Schwefelsäure einträgt, und damit 24 Stunden in Berührung lässt, in einem Gemisch von Alkohol und Aether zu einer klebrigen, etwas opalisirenden dicken Flüssigkeit auf, die das sogenannte Collodium darstellt. Dieses auf eine Fläche aufgestrichen, lässt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels eine feine aber feste, voll-

kommen durchsichtige und für Wasser vollkommen undurchdringliche Haut zurück. Hierauf beruht die Anwendung des Collodiums in der Chirurgie als Verband- und Klebmittel, und in der Photographie, in der es sehr wichtig geworden ist. Auch zur Darstellung des elektrischen Papiers wird es benutzt.

Auch aus anderen Arten von Cellulose (Holz, Flachs, Werg, Papier) erhält man der Schiesswolle ähnliche explodirende Verbindungen.

Stärke.

2) **Amylum. Stärke.** Die Stärke stellt sich dem unbewaffneten Auge als ein weisses, geruch- und geschmackloses Pulver dar; dagegen mit dem Mikroskop untersucht, aus 0,185 bis 0,082 Mm. im Durchmesser haltenden ovalen, runden, länglichen, farblosen Körnchen bestehend, die sich durch concentrisch geschichteten Bau und starkes Lichtbrechungsvermögen charakterisiren. Die concentrischen Schichten sind von ungleicher Dichtheit, von verschiedenem Wassergehalte und doppelt-brechend.

Besteht aus mindestens zwei organischen Verbindungen.

Dieser Bau der Stärkekörner macht es allein schon klar, dass man es hier nicht mit einem chemischen Individuum zu thun hat, und dass den morphotischen Differenzen auch chemische parallel gehen. In der That besteht das Stärkekorn, abgesehen von dem verschiedenen Wassergehalte seiner einzelnen Schichten, aus mindestens zwei verschiedenen organischen Verbindungen, die sich durch ihre Löslichkeitsverhältnisse und ihr Verhalten gegen Jod von einander unterscheiden. Die eine (Granulose) ist in kaltem Wasser löslich, und kann der Stärke durch selbes zum Theil wenigstens entzogen werden. Sie wird durch Jod blau gefärbt; die andere ist in Wasser unlöslich (Cellulose) und besitzt, wenn völlig rein, die letztere Eigenschaft nicht. Die nähere chemische Natur beider Substanzen ist unbekannt, doch sind es wahrscheinlich isomere, jedenfalls aber in ihrer Zusammensetzung sich sehr nahe stehende Körper.

Als Ganzes, makrochemisch betrachtet, ist die Stärke in kaltem Wasser wenig löslich, in Alkohol und Aether unlöslich. Wird sie mit Wasser von 72° C. behandelt, so quillt sie auf und verwandelt sich in jene klebrige Masse, die man Kleister nennt. Diese Veränderung: die Kleisterbildung, ist aber keine eigentliche Lösung, sondern nur ein sehr bedeutendes Aufquellen.

Färbt sich durch Jod blau, durch Brom orange.

Durch Jod wird die Stärke schön dunkelblau gefärbt und man kann durch dieses Verhalten mittelst Stärkekleister noch sehr geringe Mengen von freiem Jod nachweisen. Die blaue Färbung, welche die Amylumkörnchen durch Jod annehmen, scheint übrigens nicht von einer chemischen Verbindung herzurühren; beim Kochen verschwindet die blaue Färbung, kommt aber beim Erkalten wieder zum Vorschein. Brom färbt die Stärke schön orangegelb, was ebenfalls als Reagens auf Brom benutzt wird.

Durch gewisse Fermente: Diastas, Speichel u. a., wird die Stärke in Zucker verwandelt.

Von grosser Wichtigkeit ist das Verhalten der Stärke gegen gewisse Fermente. Bei dem Keimen der Gerste und anderer Cerealien entwickelt sich ein stickstoffhaltiger, jedoch noch nicht rein dargestellter Körper: Diastas, welcher die Fähigkeit besitzt, unter den für Gährungsvor-

gänge überhaupt erforderlichen Bedingungen grosse Quantitäten Stärke in Dextrin und Traubenzucker zu verwandeln, welcher sonach ein Ferment für Stärke darstellt. Aehnlich wie Diastas wirkt aber auf Stärke der Speichel, ausserdem noch andere thierische Stoffe: Bauchspeichel, Blutserum, Galle u. a. m. Verdünnte Säuren führen beim Erwärmen die Stärke ebenfalls in Traubenzucker über. Concentrirte Schwefelsäure bildet beim Zusammenreiben mit Stärke eine eigenthümliche, noch nicht näher studirte Säure. Auch mit Basen (Kalk, Baryt, Blei) verbindet sich die Stärke ähnlich den Zuckerarten.

Geht beim Erwärmen mit verdünnten Säuren ebenfalls in Traubenzucker über.

Beim Erhitzen auf 160° C. bildet sich aus der Stärke Dextrin.

Bis auf 160 bis 200° C. vorsichtig erhitzt, verwandelt sich das Amylum in Dextrin, bei stärkerem Erhitzen wird es zersetzt und liefert bei der trockenen Destillation dieselben Producte wie der Zucker. Erhitzt man es mit gespannten Wasserdämpfen, so geht es ebenfalls in Dextrin und dann in Traubenzucker über. Ein Zusatz von einer sehr kleinen Menge Schwefelsäure befördert diese Umwandlung.

Bei der Behandlung mit Chlor oder Braunstein und Salzsäure liefert es Chloral. Salpetersäure löst in der Kälte die Stärke auf; aus dieser Lösung wird durch Zusatz von Wasser eine explosive Nitroverbindung, Xyloidin: $C_6H_9(NO_2)O_5$, gefällt.

Triacetylstärke.

Durch Erhitzen von Stärke mit überschüssigem Essigsäureanhydrid entsteht Triacetylstärke: $C_6H_7(C_2H_3O)_3O_5$, als eine amorphe Masse, die bei der Behandlung mit Alkalien wieder Essigsäure und Stärke liefert.

Vorkommen.

Vorkommen. Das Amylum gehört zu den verbreitetsten Stoffen des Pflanzenreichs. Es ist stets in den Pflanzenzellen eingelagert, kommt in allen Pflanzen vor, und findet sich besonders reichlich im Marke der Bäume, im Perispermum und den Cotyledonen der Cerealien, den Leguminosen, den Kastanien, Eicheln, vielen Wurzeln, Zwiebeln und Knollen. Es ist daher auch ein Bestandtheil des Mehles, der Kartoffeln und vieler anderer pflanzlicher Nahrungsstoffe.

Arrow-root.

Arrow-root. Unter diesem Namen kommt ein Stärkemehl in den Handel und wird als Arznei- und Nahrungsmittel angewendet, welches aus der westindischen Pfeilwurzel: *Maranta arundinacea*, der Wurzel von *Curcuma angustifolia* und dem Wurzelstocke der *Tacca pinatifida* dargestellt wird. Das, Sago genannte, Stärkemehl wird aus dem Marke des Stammes gewisser Palmen und einiger Cycadeen, — Tapioca, im Wesentlichen ebenfalls Stärkemehl, aus der Wurzel von *Jatropha Manihot* gewonnen.

Sago. Tapioca.

Darstellung.

Darstellung. Die Gewinnung der Stärke besteht häufig nur in einer mechanischen Abscheidung derselben. So gewinnt man die Kartoffelstärke, indem man die Kartoffeln, um die Pflanzenzellen, in denen die Stärke eingeschlossen ist, zu zerstören, auf einem Siebe zerreibt und sie hierauf so lange durch fliessendes Wasser auswäscht, als dieses noch milchig abfliesst. Aus dieser milchigen Flüssigkeit setzt sich bald die Stärke zu Boden und kann dann durch wiederholtes Abschlämmen von mechanischen Beimengungen befreit werden. Die Weizenstärke gewinnt man aus Weizenmehl auf ähnliche Weise, oder dadurch, dass man Weizenkörner in Wasser aufquellen lässt, sie hierauf

zerdrückt und die Masse durch Sauerteig in Gährung versetzt, wodurch unter Bildung von Milchsäure und Essigsäure der Kleber zerstört wird, während das Stärkemehl unangegriffen bleibt und durch Schlämmen rein erhalten werden kann.

Das gewöhnliche, in den Handel kommende Stärkemehl ist Kartoffel- oder Weizenstärkemehl.

Praktische Bemerkungen. Das Stärkemehl ist der Ausgangspunkt für die Gewinnung des Weingeistes und gewöhnlichen Branntweins, für die Fabrikation des Bieres und für die Darstellung von Dextrin und künstlichem Traubenzucker. In der Technik findet, abgesehen von der Bier- und Branntweinfabrikation, die Stärke auch noch zum Verdicken der Farben und Appretiren der Zeuge, und zur Darstellung von Dextrin und Traubenzucker Anwendung. Praktische Bemerkungen. Weitere technische Anwendungen der Stärke.

3) Inulin. Diese stärkemehlähnliche Substanz ist in den Wurzeln vieler Pflanzen der Ordnung *Compositae*, u. a. in *Inula Helenium*, *Helianthus tuberosus*, in den Cichorienwurzeln, besonders reichlich aber in den Wurzelknollen der Dahlien (Georginen) enthalten. Das Inulin ist ein der Stärke sehr ähnliches weisses Pulver, welches in kochendem Wasser ohne Kleisterbildung löslich ist, und durch Jod nicht blau gefärbt wird. Die Lösung lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach links ab. Seine übrigen Eigenschaften kommen aber mit denen des Amylums überein. In Kupferoxyd-Ammoniak ist es löslich. Inulin.

4) Lichenin. Moosstärke. Dieser Körper ist in einigen Flechten, namentlich *Cetraria islandica*, enthalten. Bildet in den Pflanzenzellen eine homogene aufgequollene Masse, und wird aus isländischem Moose gewonnen, indem man dasselbe mit kaltem Wasser, das etwas kohlensaures Natrium enthält, erschöpft und hierauf mit Wasser auskocht, welches das Lichenin löst und beim Erkalten als eine farblose Gallerte abscheidet. Beim Trocknen verwandelt es sich in eine harte, halb-durchsichtige Masse, die in kaltem Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, in kochendem Wasser dagegen löslich ist, und darin beim Erkalten zu einer Gallerte aufquillt. Durch Jod wird es bald blau, bald grünlich gefärbt. Sein übriges Verhalten ist das des Amylums. Lichenin.

5) Paramylon ist in Gestalt weisser kleiner Körner in einer Infusorienspecies: ***Euglena viridis*** enthalten und kann daraus auf mechanischem Wege ausgeschlämmt werden. Es ist ein weisses, in Wasser, verdünnten Säuren und Ammoniak unlösliches Pulver, welches sich in Kali löst, daraus aber durch Salzsäure als opalisirende Gallerte abgeschieden wird. Diastas führt das Paramylon nicht in Zucker über, wohl aber rauchende Salzsäure. Jod ruft keine bestimmte Färbung hervor. Paramylon.

6) Glycogen. Zuckerbildende Substanz der Leber. Diese in der Leber der Säugethiere und des Menschen, neben einem nach dem Tode selbe in Zucker umwandelnden Fermente enthaltene Substanz wird aus Menschenlebern einfach dadurch gewonnen, dass man die Leber mit Wasser so lange ausspritzt, als das Wasser noch milchig abläuft, aus der Flüssigkeit das Albumin durch Kochen coagulirt und das Filtrat mit Al- Glycogen.

kohol versetzt, wodurch das Glycogen gefällt wird. Man löst dasselbe in Wasser auf, kocht die Lösung unter Zusatz von etwas Essigsäure, wobei gewöhnlich noch ein Rest von Albuminaten sich abscheidet, und fällt wieder mit Alkohol. Durch Aether wird es von Fett befreit.

Das gereinigte Glycogen stellt ein schneeweisses, mehlartiges Pulver dar, welches unter dem Mikroskope keinerlei Organisation zeigt; es ist geschmack- und geruchlos, quillt in Wasser kleisterartig auf und löst sich beim Erwärmen rasch zu einer opalisirenden Flüssigkeit. Jod bewirkt maronenbraune bis dunkelrothe Färbung. Speichel, Pancreassaft, Lebersaft, Blut, Diastas und verdünnte Säuren verwandeln es sehr rasch in Traubenzucker; Salpetersäure giebt in der Kälte Xyloidin, beim Kochen Oxalsäure. Zuweilen wird es in Gestalt einer gelblichweissen, gummiähnlichen Masse erhalten, deren übrige Eigenschaften sonst keine Verschiedenheiten darbieten.

Es scheint verschiedene Wassermengen chemisch binden zu können, denn die Analysen verschieden dargestellter Präparate gaben die Formeln: $C_6H_{10}O_5$, $C_6H_{12}O_6$ und $C_6H_{14}O_7$.

Von Kupferoxyd-Ammoniak wird das Glycogen gelöst und durch Salzsäure aus der Lösung wieder gefällt.

Gummi. 7) **Gummiarten.** Unter der allgemeinen Bezeichnung Gummi begreift man eine gewisse Anzahl mit der Cellulose und mit Amylum isomerer Kohlehydrate, die sich in Wasser zu klaren, stark klebrigen und klebenden Flüssigkeiten lösen, oder damit aufquellen, aus ihren wässerigen Lösungen durch Alkohol niedergeschlagen werden, geschmack- und geruchlos sind und durch verdünnte Säuren in Traubenzucker übergeben. Man theilt sie zweckmässig ein in A. In Wasser wirklich lösliche Gummiarten (Arabin, Dextrin). B. Mit Wasser schleimig aufquellende Gummiarten (Bassorin, Cerasin, Pflanzenschleim).

Arabisches Gummi. a. Arabisches Gummi. Arabin. Farblose oder gelbliche Massen von glasähnlichem Glanze, mehr oder minder vollkommener Durchsichtigkeit und muschligem Bruch. In kaltem Wasser vollständig zu einer sauer reagirenden klebrigen Flüssigkeit löslich, die einen faden Geschmack besitzt, den polarisirten Lichtstrahl nach links ablenkt, und beim Eindampfen zu einer gesprungenen durchsichtigen Masse eintrocknet. Das arabische Gummi besteht im Wesentlichen aus dem Calcium- und Kaliumsalze einer Säure (Gummisäure, Arabinsäure), die man daraus erhält, wenn die mit etwas Salzsäure versetzte Gummilösung mit Alkohol gefällt wird. Ihre Formel bei 100° getrocknet, ist $C_6H_{10}H_5 + \frac{1}{2}H_2O$.

Die Lösungen des Gummi werden durch basisch-essigsaures Blei und kieselsaures Kalium gefällt; in Alkohol ist das arabische Gummi wie alle Gummiarten vollständig unlöslich, es wird daher aus seinen wässerigen Lösungen auch durch Alkohol vollständig ausgefällt. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird es in Traubenzucker verwandelt, Salpeter-

säure führt es in Oxalsäure und Schleimsäure über. Diastas ist ohne Einwirkung darauf. Bei der trockenen Destillation verhält es sich wie die übrigen Kohlehydrate.

Vorkommen. Vorkommen. Das arabische Gummi ist ein Bestandtheil des Saftes vieler Pflanzen, in gewissen Pflanzenfamilien, so den Mimosen und Cicadeen, besonders reichlich enthalten. Zuweilen fliesst es freiwillig aus. Dies ist besonders der Fall bei mehreren in Arabien, Aegypten und am Senegal vorkommenden Acaciaarten, welche das arabische Gummi des Handels liefern. Dieses enthält noch einige durch Alkohol ausziehbare Beimengungen und hinterlässt beim Verbrennen 2 bis 3 Procent Asche.

Anwendung zu Emulsionen. Das arabische Gummi hält wegen der klebrigen Beschaffenheit seiner Lösung in Wasser fein vertheilte Körper suspendirt. Hieraus beruht seine Anwendung zur Bereitung der Dinte und gewisser Arzneiformen (*Mucilago*, *Emulsio gummosa etc.*). Das Gummi findet ausserdem in der Färberei und als Klebemittel eine vielfache Anwendung.

Dextrin. b. Dextrin. Diese Gummiart ist in einigen Pflanzen, ausserdem aber im Blute der Herbivoren, und in grosser Menge im Pferdefleische nachgewiesen; es bildet sich aus Amylum beim Erhitzen auf 180°, beim Erhitzen mit Wasser auf 150°, durch Diastas, durch Kochen mit verdünnten Säuren; auch bei der Behandlung des arabischen Gummis mit verdünnter Schwefelsäure entsteht es als Zwischenproduct.

Kommt in seinem äusseren Ansehen und in den meisten Eigenschaften mit dem gewöhnlichen Gummi überein; wie dieses ist es namentlich auch in Wasser vollkommen löslich. Von der Verschiedenheit des Ursprungs abgesehen, unterscheidet es sich vom arabischen Gummi dadurch, dass seine Lösung die Polarisationsebene des Lichtes stark nach rechts dreht (daher der Name Dextrin), dass es bei der Behandlung mit Salpetersäure keine Schleimsäure, sondern nur Oxalsäure giebt, dass es endlich von Bleiessig nicht gefällt wird. Durch Diastas und verdünnte Säuren wird es leicht in Traubenzucker verwandelt. Mit Essigsäureanhydrid liefert es Triacetyl-Dextrin, $C_6H_7(C_2H_3O)_3O_5$.

Gewinnung. Gewinnung. Da das Dextrin die natürlichen Gummiarten in ihren meisten Anwendungen vollkommen ersetzt und billiger zu stehen kommt, wird es im Grossen fabrikmässig dargestellt. Die gewöhnlichste Methode ist folgende: Man befeuchtet Stärkemehl mit Wasser, welchem etwa 2 Proc. Salpetersäure zugesetzt werden, lässt an der Luft trocknen und erhitzt dann auf 110° C. Die Anwendungen des Dextrins sind die des Gummis.

Bassorin. c. Bassorin ist der wesentliche Bestandtheil des Traganthgummis, *Gummi Tragacanthae*, welches in weissen, bis gelblich-weissen durchscheinenden Körnern, oder bandförmig gewundenen Stücken in den Handel kommt, und aus gewissen im Orient vorkommenden Astragalusarten (*Astragalus verus* und *A. Creticus*) ausfliesst, — ferner des Bassoragummis, eines von einigen Acaciaarten abstammenden Gummis. Diese beiden Gummiarten, sowie das Kirschgummi enthalten neben Arabin

einen Stoff, welcher im Wasser nicht eigentlich löslich ist, damit aber zu einer durchsichtigen, dicken schleimigen Flüssigkeit aufquillt. Dieser Stoff ist Bassorin genannt worden. In Alkalien löst er sich leicht auf. Derselbe ist übrigens noch sehr unvollkommen studirt. Wahrscheinlich

Pflanzenschleim.

identisch mit dem Bassorin ist der sogenannte Pflanzenschleim, der, seiner Zusammensetzung nach mit dem Gummi übereinstimmend, so wie das Bassorin mit Wasser nur aufquillt und namentlich mit kochendem Wasser dickliche schleimige Flüssigkeiten bildet, die thierischem Schleim in ihren physikalischen Charakteren sehr ähnlich sind. Durch verdünnte Schwefelsäure wird er in Traubenzucker verwandelt, durch Salpetersäure in Schleimsäure und Oxalsäure. Besonders reich an Pflanzenschleim sind gewisse Samen, Knollen und Wurzeln. So die Samen von *Plantago Psyllium* (Flohsamen), von *Linum usitatissimum* (Leinsamen), die Quittenkerne, die Wurzeln von *Althaea officinalis* (Althäaschleim), die Knollen mehrerer einheimischer Orchideen (Salepschleim), gewisse Seealgen (Knorpeltangschleim) u. a. m.

Man benutzt sie vorzugsweise in der Medicin zur Bereitung schleimiger Decocte, die ihre Eigenschaft, einhüllend und suspendirend zu wirken, ihrem Gehalte an Pflanzenschleim verdanken.

Anhang.

Pectinstoffe.

Pectinstoffe. Mit diesem Namen bezeichnet man im Pflanzenreiche sehr verbreitete, besonders reichlich aber im Marke fleischiger Früchte und Wurzeln vorkommende Stoffe, über deren Zusammensetzung und Eigenschaften es zwar nicht an Angaben fehlt, die aber demungeachtet nur sehr unvollkommen und unbefriedigend gekannt sind.

In den Pflanzen soll ein für sich in Wasser unlöslicher Stoff vorkommen, die Pectose, der durch ein in denselben Pflanzen befindliches Ferment in Lösung übergeht, und so die sogenannten Pectinstoffe erzeugt, farblose, unkrystallisirbare, in Wasser unlösliche Materien, die mit Wasser Gallerten bilden. Sie können nicht in Zucker übergeführt werden, und sind optisch unwirksam. Die Pectinstoffe sollen Ursache sein, dass gewisse Pflanzensäfte nach dem Einkochen mit Zucker ein Gelée bilden.

Aus dem Safte reifer Birnen gewinnt man das Pectin, indem man solchen zur Abscheidung des Kalks mit Oxalsäure, hierauf zur Fällung der Eiweissstoffe mit Gerbsäure behandelt und aus dem Filtrat das Pectin durch Alkohol niederschlägt. Aus concentrirten Lösungen fällt es in Gestalt langer Fäden, aus verdünnten in Form einer Gallerte nieder. Getrocknet ist es weiss, in Wasser löslich, geschmacklos und wird in Lösung durch Bleiessig gefällt.

Pectinsäure.

Mit Alkalien behandelt geht es in Pectinsäure über, die durch Säuren als Gallerte ausgefällt wird und nach dem Trocknen eine farb-

lose, holzige, in Wasser unlösliche Masse darstellt. Wird es längere Zeit mit Säuren oder Alkalien gekocht, so geht es in die in Wasser lösliche Metapectinsäure, $C_8H_{10}O_7$, über, die sauer schmeckt und aus alkalischen Kupferoxydauflösungen Kupferoxydul reducirt. Durch fortgesetzte Behandlung mit ätzenden Alkalien zerfällt sie in Ameisensäure und Protocatechusäure: $C_8H_{10}O_7 = CH_2O_2 + C_7H_6O_4 + H_2O$.

Die Zusammensetzung aller Pectinstoffe ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt, oder besser, es ist wahrscheinlich, dass die analysirten Stoffe Gemenge verschiedener Verbindungen waren.

Zu den polyvalenten Alkoholen in näherer Beziehung stehende Säuren.

Erythroglucinsäure: $C_4H_8O_5 = C_3H_4\begin{cases}(OH)_3\\COOH\end{cases}$.
(Erythritsäure)

Erythroglucinsäure.

Diese vierwerthige einbasische Säure entsteht, wenn man eine mit Platinschwarz versetzte Erythritlösung längere Zeit an der Luft stehen lässt; auch durch Behandlung des Erythrits mit mässig concentrirter Salpetersäure erhält man sie:

$$\underset{\text{Erythrit}}{C_4H_{10}O_4} + 2\,O = \underset{\text{Erythritsäure}}{C_4H_8O_5} + H_2O$$

Es ist eine krystallinische, sehr zerfliessliche Masse; bildet mit Alkalien undeutlich krystallisirende, leicht lösliche Salze, fällt Blei-, Zinn-, Quecksilber- und Silbersalze.

Aposorbinsäure: $C_5H_8O_7 = C_3H_3\begin{cases}(OH)_3\\(COOH)_2\end{cases}$.

Aposorbinsäure.

Diese Säure ist, wie sich aus der Formel ergiebt, fünfwerthig und zweibasisch; sie entsteht bei der Oxydation des Sorbins mit Salpetersäure neben Weinsäure und Traubensäure.

Dünne, spitze Rhomboëder, oder verworrene Blättchen, welche bei 100° nichts an Gewicht verlieren, bei 110° unter Wasserverlust schmelzen, bei 170° sich aber vollständig zersetzen. Leicht löslich in Wasser. Es sind saure und neutrale Salze dargestellt. Das krystallisirte Kalksalz löst sich in Kalilauge und Salmiak.

Gluconsäure: $C_6H_{12}O_7 = C_5H_6\begin{cases}(OH)_5\\COOH\end{cases}$.

Gluconsäure.

Man erhält die Gluconsäure, wie die Formel zeigt, als eine sechswerthige einbasische Säure aus dem Traubenzucker, indem man die verdünnte wässerige Lösung desselben mit Chlorgas sättigt, das überschüssige Chlor durch einen Luftstrom entfernt, dann fein vertheiltes

Silberoxyd bis zur Sättigung hinzusetzt, und das Filtrat vom Chlorsilber, nach der Entfernung des gelösten Silbers durch Schwefelwasserstoff, verdunstet.

Fast farbloser Syrup, stark und angenehm sauer schmeckend, in starkem Weingeist unlöslich. Ihre wässerige Lösung wird durch Metallsalze nicht gefällt. Alkalische Kupferoxydlösungen reducirt sie wie Traubenzucker. Liefert ein gut krystallisirendes Kalk- und Barytsalz. Die übrigen Salze, namentlich die der Alkalien krystallisiren nicht.

Der Gluconsäure isomer ist die

Mannitsäure: $C_6H_{12}O_7$, welche neben Mannitose entsteht, wenn Mannit sich durch Vermittelung von Platinschwarz oxydirt. Sie ist in Wasser und Alkohol gleich leicht löslich, wie es scheint zweibasisch und liefert amorphe Salze. Mannitsäure.

So wie die Gluconsäure aus Traubenzucker, wird aus Milchzucker oder arabischem Gummi

Lactonsäure: $C_6H_{10}O_6$, erhalten. Weisse, zerfliessliche, bei 100° schmelzende Krystallmasse. Die Säure ist einbasisch. Lactonsäure.

Zuckersäure: $C_6H_{10}O_8 = C_4H_4\begin{cases}(OH)_4\\(COOH)_2\end{cases}$.

Diese sechswerthige, zweibasische Säure bildet sich bei vorsichtiger Oxydation der Zuckerarten, der meisten übrigen Kohlehydrate und des Mannits mit Salpetersäure. Zuckersäure.

Gummiartige, nicht krystallisirbare, sehr zerfliessliche Masse, auch in Alkohol leicht löslich. Geht bei weiterer Oxydation zuerst in Weinsäure, dann in Oxalsäure über. Ihre Lösung lenkt (wenn die Säure aus Rohrzucker dargestellt wurde) den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab, und wirkt stark reducirend. Bildet neutrale und saure, zum Theil krystallisirbare Salze. Das saure Kalium- und Ammoniumsalz sind in kaltem Wasser schwer löslich und krystallisiren gut. Die neutralen Alkalisalze sind zerfliesslich, die übrigen Salze meist unlöslich. Der Aethyläther mit Acetylchlorid behandelt, liefert

Tetraacetylzuckersäureäther: $C_4H_4\begin{cases}(OC_2H_3O)_4\\(COC_2H_5)_2\end{cases}$.

Auch liefert die Zuckersäure mit 3 Atomen Blei ein Salz. Durch beide Verbindungen ist die Sechswerthigkeit der Säure dargethan. Isomer mit der Zuckersäure ist die

Schleimsäure: $C_6H_{10}O_8 = C_4H_4\begin{cases}(OH)_4\\(COOH)_2\end{cases}$,

die ebenfalls sechswerthig und zweibasisch ist. Sie bildet sich bei der Oxydation von Pflanzenschleim (daher der Name), Gummi, Milchzucker, Melitose und Dulcit mit Salpetersäure, meist neben Weinsäure oder Zuckersäure. Schleimsäure.

Weisses, sich sandig anfühlendes Krystallpulver, schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in kochendem, unlöslich in Alkohol. Zersetzt

sich beim Erhitzen, liefert bei der trockenen Destillation Pyroschleimsäure und Kohlensäure, mit schmelzendem Kali Essigsäure und Oxalsäure; bei der Oxydation mit Salpetersäure Oxalsäure. Ihre Salze sind schwer- oder unlöslich in Wasser.

Ihr Aethyläther, $C_4H_4(OH)_4(COOC_2H_5)_2$, ein fester, in vierseitigen Säulen krystallisirender Körper, liefert mit Acetylchlorid:

Tetraacetylschleimsäure-Aethyläther: $C_4H_4\begin{cases}(OC_2H_3O)_4\\(COOC_2H_5)_2\end{cases}$, farblose, glasglänzende, in heissem Alkohol leicht lösliche Nadeln.

Behandelt man Schleimsäure mit Phosphorchlorid, so erhält man eine krystallisirbare chlorhaltige Verbindung: $C_6H_2Cl_2O_2Cl_2$, welche als das Chlorid der Muconsäure betrachtet wird. Durch Kochen mit Wasser verwandelt es sich in Chlormuconsäure: $C_6H_4Cl_2O_4$, und Salzsäure. Durch Behandlung mit Wasserstoff wird dieser Säure Chlor entzogen, Wasserstoff tritt ein, und man erhält

Muconsäure.

Muconsäure: $C_6H_8O_4$, eine zweibasische, leicht in Weingeist, schwierig in Aether und kaltem Wasser lösliche krystallisirbare Säure. Durch weiter fortgesetzte Behandlung mit Wasser *in statu nascendi* verwandelt sie sich in Adipinsäure (vergl. S. 293). Ihre Salze krystallisiren nicht.

Pyroschleimsäure.

Pyroschleimsäure: $C_5H_4O_3$. Diese, bei der trockenen Destillation der Schleimsäure gebildete Säure stellt weisse, nadelförmige, bei 134° schmelzende, aber schon bei 100° theilweise sublimirende Nadeln dar, welche sich in kochendem Wasser und Weingeist leicht lösen. Ist einbasisch. Liefert mit Brom behandelt Fumarsäure. Als ihr Aldehyd ist zu betrachten:

Furfurol.

Furfurol: $C_5H_4O_2$. Man erhält diesen Körper durch Destillation verschiedener Kohlehydrate, wie Zucker, Stärke, Holz, aber auch bei der Destillation von Kleie, Leinölkuchen und anderen organischen Stoffen mehr mit verdünnter Schwefelsäure. Man sättigt das Destillat mit Kali und rectificirt, wobei es mit dem Wasser in öligen Tropfen übergeht; durch Chlorcalcium wird es entwässert.

Farblose, aber am Lichte sich bald gelb und braun färbende Flüssigkeit von 1·165 specif. Gew. und 163° Siedepunkt, leicht löslich in Alkohol, weniger leicht in Wasser (12 Thle.). Wird durch Kochen mit Wasser und Silberoxyd zu Pyroschleimsäure oxydirt. Mit sauren schwefligsauren Alkalien vereinigt es sich zu krystallisirenden Doppelverbindungen. In Berührung mit Ammoniak vereinigt es sich damit unter Abscheidung von Wasser zu

Furfuramid: $C_{15}H_{12}N_2O_3$:

$$\underset{\text{Furfurol}}{3(C_5H_4O_2)} + 2NH_3 = \underset{\text{Furfuramid}}{C_{15}H_{12}N_2O_3} + 3H_2O$$

Furfuramid.

Farblose, in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche Krystalle, die sich am Lichte bräunen und beim Erhitzen auf 120° oder beim Kochen mit

Alkalien in die isomere Base Furfurin übergehen: farblose, kleine, geschmack- und geruchlose Prismen, leicht löslich in Alkohol und Aether. Das Furfurin reagirt alkalisch und bildet mit Säuren leicht krystallisirbare Salze.

Bei der Behandlung mit Schwefelammonium nimmt das Furfurol 1 Atom Schwefel auf, und geht unter Austritt von 1 Atom Sauerstoff in **Thiofurfurol:** C_5H_4OS, über, welches als weisses krystallinisches Pulver niederfällt.

Mit dem Furfurol wahrscheinlich identisch ist das durch Destillation mehrerer *Fucusarten* mit verdünnter Schwefelsäure darstellbare Fucusol.

Isodulcitsäure: $C_6H_{10}O_9$,

wird bei der Oxydation des Isodulcits mit Salpetersäure erhalten. Körnige, kaum in Weingeist, aber leicht in Wasser lösliche Krystalle, im Wasserbade bereits unter Bräunung schmelzend, von rein und angenehm saurem Geschmack. Reducirt Kupferoxydlösungen nicht und scheint zweibasisch und vierwerthig zu sein. Ist aber noch ziemlich unvollkommen studirt. Isodulcitsäure.

Anhang.

Anhangsweise betrachten wir hier zwei mehrbasische Säuren, die ziemlich vereinzelt stehen und am Zweckmässigsten hier untergebracht werden, nämlich Chelidonsäure und Mekonsäure.

Chelidonsäure: $C_7H_4O_6 + H_2O$.

Die Chelidonsäure kommt in Verbindung mit Kalk und organischen Basen neben Aepfelsäure in allen Organen von *Chelidonium majus* vor, und wird aus dem Safte der blühenden Pflanze gewonnen, indem man ihn nach Abscheidung des Albumins mit einem Bleisalze ausfällt, das gefällte Bleisalz durch Schwefelwasserstoff zerlegt, aus der freien Säure das Kalksalz darstellt und dieses durch Umkrystallisiren reinigt. Zur Gewinnung der freien Säure wird das Kalksalz mit Oxalsäure zerlegt. Chelidonsäure.

Farblose Nadeln, in Wasser und Weingeist löslich, bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft verwitternd, bei 100° C. ihr Krystallwasser vollständig verlierend. Zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Entwickelung von Kohlensäure in noch nicht näher studirte Producte, worunter eine Säure. Schmeckt und reagirt sauer, und löst Eisen und Zink unter Wasserstoffentwickelung auf.

Die Chelidonsäure ist dreibasisch, sie bildet daher drei Reihen von Salzen. Die sauren Salze sind farblos, wenn die Base ungefärbt

ist, meist krystallisirbar und in Wasser löslich, die neutralen gelb, amorph oder krystallisirt, die löslichen färben das Wasser sehr intensiv.

Neben der Chelidonsäure findet sich in Chelidonium majus zuweilen eine andere sublimirbare und krystallisirbare Säure: die Chelidoninsäure. Sie ist noch nicht näher studirt.

Sonstige Derivate der Chelidonsäure sind nicht bekannt.

Mekonsäure: $C_7H_4O_7 + 3H_2O$.

Mekonsäure.

Diese Säure ist ein Bestandtheil des Opiums und wird daraus gewonnen, indem man den wässerigen Opiumauszug mit kohlensaurem Kalk neutralisirt, und durch Zusatz von Clorcalcium mekonsauren Kalk fällt. Durch Zersetzung des Kalksalzes mit Salzsäure erhält man die freie Mekonsäure.

Die Mekonsäure krystallisirt in weissen, glimmerartigen Schuppen, die bei 100° C. ihr sämmtliches Krystallwasser verlieren, und sich in eine weisse, undurchsichtige Masse verwandeln. Sie reagirt und schmeckt stark sauer, löst sich schwer in kaltem, leicht in kochendem Wasser, und ist auch in Alkohol und Aether löslich.

Komensäure und Pyrokomensäure.

Wird sie längere Zeit mit Wasser gekocht, oder mit kochender Salzsäure behandelt, so geht sie unter Entwickelung von Kohlensäure in eine zweibasische krystallisirbare Säure: die Komensäure, $C_6H_4O_5$, über: $C_7H_4O_7 = C_6H_4O_5 + CO_2$. Auch beim Erhitzen der Mekonsäure auf 200° C. wird Komensäure gebildet; erhitzt man aber stärker, so geht unter weiterem Austritt von Kohlensäure abermals eine Zersetzung vor sich, und es sublimirt die einbasische Pyrokomensäure: $C_5H_4O_3$; ($C_6H_4O_5 = C_5H_4O_3 + CO_2$).

Durch Salpetersäure wird die Mekonsäure in Oxalsäure und Cyanwasserstoff zersetzt, durch concentrirte Kalilauge in Kohlensäure und Oxalsäure. Mit Wasserstoff *in statu nascendi* scheint sie sich direct zu verbinden und demnach zu den ungesättigten Säuren zu gehören.

Mekonsaure Salze.

Die Mekonsäure ist dreibasisch und bildet daher drei Reihen von Salzen, von denen die mit 1 und 2 At. Metall, sonach die sauren genauer gekannt sind. Sie sind in Wasser zum Theil schwierig löslich, unlöslich in Alkohol. Ihre Auflösungen, so wie die der freien Mekonsäure werden durch Eisenoxydsalze ganz charakteristisch blutroth gefärbt, und zwar ist diese Reaction so sehr empfindlich, dass sie auch bei der geringsten vorhandenen Spur von Mekonsäure noch eintritt. Schwächere Säuren heben die Färbung nicht auf, wohl aber unterchlorigsaure Salze. Goldchlorid, welches eine ähnliche durch Schwefelcyanmetalle in Eisenoxydsalzen hervorgebrachte Färbung zerstört, bleibt auf die durch Mekonsäure hervorgebrachte Färbung ohne Wirkung.

Verhalten gegen Eisenoxydsalze.

Man benutzt dieses Verhalten der Mekonsäure zum Nachweise des Opiums, namentlich in gerichtlich-chemischen Fällen (bei Opiumvergiftungen).

Mit Silber giebt die Mekonsäure ein neutrales und einfach saures Salz. Ersteres ist ein gelbes, sich in der Hitze mit schwacher Explosion zersetzendes Pulver; Letzteres, welches man beim Vermischen reine Mekonsäurelösung mit salpetersaurem Silberoxyd erhält: ein weisser, pulveriger Niederschlag, geht beim Kochen mit Wasser in neutrales, gelbes Salz über und verwandelt sich durch Erwärmen mit Salpeter unter Aufbrausen in Cyansilber, beim Erkalten scheidet sich oxalsaures Silberoxyd aus. Dieses Verhalten ist für das mekonsaure Silberoxyd charakteristisch, und dient neben der Reaction mit Eisenoxydsalzen zur Erkennung der Mekonsäure. Mekonsaures Silberoxyd.

Fünfter Abschnitt.

Cyanverbindungen.

Radical: CN'. Symbol: Cy.

Allgemeine Betrachtungen.

In einer Anzahl stickstoffhaltiger organischer Verbindungen muss man als näheren Bestandtheil die einwerthig fungirende Atomgruppe Cyan, CN' annehmen, welche in ihren Verbindungen den Salzbildnern: Chlor, Brom und Jod in vielen Beziehungen vergleichbar ist, aber andererseits durch ihre Neigung sich zu polymerisiren, und gewisse Metalle in ganz eigenthümlicher Weise in sich aufzunehmen, Derivate von sehr complicirter Constitution liefert.

Nimmt man den Kohlenstoff ein- für allemal als vierwerthiges, den Stickstoff als dreiwerthiges Element an, so ist die Einwerthigkeit dieser Atomgruppe ohne Weiteres verständlich: indem sich an das vierwerthige Kohlenstoffatom ein dreiwerthiges Stickstoffatom anlagert, bleibt von den vier Valenzen des ersteren eine unbefriedigt und ist die Atomgruppe daher einwerthig. Allein wir haben bereits an anderem Orte hervorgehoben (vergl. S. 95), dass für den Stickstoff die Annahme invariabler Werthigkeit gewichtigen Thatsachen gegenüber nicht festzuhalten ist, und derselbe in gewissen Verbindungen als dreiwerthiges, in anderen Verbindungen dagegen ebenso entschieden als fünfwerthiges Element fungirt. Betrachten wir nun im Cyan den Stickstoff fünfwerthig, so lässt sich damit die Einwerthigkeit des Cyans ebenfalls in Einklang bringen, wenn wir annehmen, dass sich an das fünfwerthige Stickstoffatom das vierwerthige Kohlenstoffatom mit seinen vier Valenzen anlagert, wo dann von den fünf Valenzen des ersteren eine unbefriedigt bleibt. Fungirt aber der Stickstoff im Cyan das eine Mal drei-, das andere Mal fünfwerthig, d. h. giebt es zwei Cyane, so eröffnet sich die Möglichkeit von isomeren Verbindungen dieser scheinbar so einfach constituirten Gruppe.

Möglichkeit von Isomerien.

Wird nämlich die freie Valenz in beiden Fällen durch ein einwerthiges Element: Wasserstoff, Chlor, Brom etc. oder durch Atomgruppen: durch Hydroxyl etc. gesättigt, so sind die entstehenden Verbindungen keineswegs identisch, sondern nothwendiger Weise nur isomer, denn in dem einen Falle sind dann die Atome oder Atomgruppen, welche hinzugetreten sind, direct an den Kohlenstoff, in dem anderen direct an den Stickstoff angelagert. So wären zwei Derivate der Formel CNH und zwei Derivate der Formel CNOH von diesem Gesichtspunkte aus theoretisch möglich, nämlich:

$$C^{IV}\begin{cases}N^{III}\\H\end{cases} = \quad \text{und} \quad N^{V}\begin{cases}C^{IV}\\H\end{cases} =$$

$$C^{IV}\begin{cases}N^{III}\\OH\end{cases} = \quad \text{und} \quad N^{V}\begin{cases}C^{IV}\\OH\end{cases} =$$

Eine weitere Isomerie wird theoretisch möglich, wenn wir annehmen, dass in den Cyanverbindungen der Formel CNOH mit dreiwerthigem Stickstoff, das eine Mal an das Kohlenstoffatom das Sauerstoffatom mit seinen beiden Valenzen angelagert ist, und die beiden noch übrigen Valenzen des ersteren durch zwei Valenzen des dreiwerthigen Stickstoffatomes gesättigt werden; während das andere Mal drei Valenzen des Kohlenstoffatomes durch die drei Valenzen des Stickstoffatomes befriedigt sind, und an die vierte sich mit einer Valenz das zweiwerthige Sauerstoffatom anlagert, und durch seine zweite ein Wasserstoffatom in das Molekül einführt:

$$C^{IV}\begin{cases}O^{II}\\N^{III}H\end{cases} = \quad \text{und} \quad C^{IV}\begin{cases}N^{III}\\O^{II}H\end{cases} =$$

Dieselben Isomerien sind natürlich für die schwefelhaltigen Derivate des Cyans der Formel CNSH denkbar. Wir haben diese Verhältnisse deshalb ausführlicher erörtert, weil in der That in neuerer Zeit diesen theoretischen Prämissen entsprechende Isomerien verwirklicht sind, wie wir alsbald zu zeigen Gelegenheit haben werden.

Bezüglich seines chemischen Charakters stimmt das Cyan mit den Salzbildnern insofern überein, als es sich mit Wasserstoff direct zu einer Säure und mit Metallen zu Salzen vereinigt, welche sich den anorganischen Haloidsalzen völlig analog verhalten, ja, den letzteren mit gleichen Metallen sogar zuweilen isomorph sind. Besonders charakteristisch für das Cyan ist es, dass es sich unter Mitwirkung von Wasser sehr leicht in die Carboxylgruppe CO_2H verwandelt:

$$CN + 2H_2O = CO_2H + NH_3.$$

Bildungsweisen der Cyanverbindungen.

Bildung der Cyanverbindungen. Der Ausgangspunkt für ihre Darstellung ist stets die Bildung gewisser Cyanmetalle. Diese aber erfolgt:

1) Wenn stickstoffhaltige organische Stoffe bei Gegenwart von Alkalien geglüht werden; in diesem Falle vereinigt sich der Kohlenstoff der organischen Substanz mit dem Stickstoff derselben zu Cyan, welches an das Alkalimetall tritt, und damit ein Cyanmetall bildet.
2) Wenn man Stickstoffgas über ein zum Glühen erhitztes Gemenge von Kohle und kohlensaurem Kalium leitet. Auch hier steigert die Gegenwart eines Alkalis die Affinität des Stickstoffs zum Kohlenstoff, und wird Cyankalium gebildet.
3) Man erhält Cyankalium, wenn man Stickstoffgas und Kohlensäuregas gleichzeitig über erhitztes Kalium leitet.
4) Ebenso, wenn ein Gemenge von Ammoniak- und Kohlensäuregas über erhitztes Kalium geleitet wird, oder wenn stickstoffhaltige organische Substanzen mit Kalium geglüht werden.

Bei allen diesen Bildungsweisen kommt es demnach darauf an, Kohlenstoff und Stickstoff *in statum nascendi* zu versetzen und zwar bei Gegenwart eines Metalles, welches sich mit dem Cyan zu einem nichtflüchtigen Cyanmetalle vereinigen kann.

Diese Bildungsweisen des Cyans sind synthetische; als Product der Zersetzung organischer Verbindungen treten aber Cyanverbindungen vielfach auf, so bei der Oxydation vieler organischer Verbindungen, auch stickstofffreier durch Salpetersäure, bei der trocknen Destillation des oxalsauren Ammoniaks und anderer Basen, bei der Gährung des Amygdalins u. s. w.

Cyanwasserstoffsäure. Blausäure.
CNH.

Eigenschaften der wasserfreien Blausäure.

Wasserhelle, bewegliche Flüssigkeit von 0·697 specif. Gew. bei + 18° C. Siedet schon bei 26·5° C. und erstarrt bei — 15° C. krystallinisch. Sie besitzt einen durchdringenden, betäubenden, bittermandelölähnlichen Geruch und ist ein so furchtbares Gift, dass wenige Tropfen davon genügen, den Tod eines Menschen in einigen Minuten hervorzurufen, ja dass schon ihre Dämpfe eingeathmet tödtlich wirken können. Angezündet brennt sie mit weisser Flamme, röthet Lackmus, und ist in Wasser und Weingeist in jedem Verhältnisse löslich. Die wasserfreie Blausäure ist wenig haltbar. Unter Abscheidung eines braunen Körpers wird sie auch in luftdicht verwahrten Gefässen allmählich zersetzt. Hieraus erklärt es sich, dass dieses Gift, wenn es nicht frisch bereitet ist, nicht selten in der Hand von Selbstmördern unwirksam bleibt.

Sie ist eines der furchtbarsten Gifte.

Verdünnte officinelle Blausäure.

Die Lösungen der Blausäure in Wasser und Weingeist führen den Namen verdünnte Blausäure. Diese zeigt natürlich ähnliche Eigenschaften wie die wasserfreie, nur sind sie durch die Verdünnung mit

Wasser abgeschwächt. Sie ist ebenfalls giftig und zwar in hohem Grade giftig, doch sind davon, um den Tod zu bewirken, grössere Dosen nöthig, als von der wasserfreien Blausäure. Eine 1 bis 2 Proc. wasserfreie Säure enthaltende Blausäure ist officinell und wird als Heilmittel gebraucht.

Wasserfrei vereinigt sie sich mit trockener Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure zu festen krystallinischen, aber sehr unbeständigen Verbindungen, die durch Wasser augenblicklich in Chlor-, Brom- und Jodammonium und Ameisensäure zerlegt werden. Mit Acetaldehyd vereinigt sie sich zu einer bei 180° siedenden flüssigen Verbindung, die sich bei Einwirkung von Salzsäure in Salmiak und Gährungsmilchsäure spaltet: $CNH + C_2H_4O + HCl + H_2O = NH_4Cl + C_3H_6O_3$.

Die Blausäure geht unter Aufnahme von $2 H_2O$ in ameisensaures Ammonium über und dieses kann durch Erhitzen wieder in Blausäure zurückverwandelt werden.

Durch Behandlung mit starken Säuren und Alkalien geht die Blausäure unter Aufnahme von 2 Mol. H_2O in ameisensaures Ammonium über:

$$\underset{\text{Blausäure}}{CNH} + 2H_2O = \underset{\text{Ameisensaures Ammonium}}{CH(NH_4)O_2}$$

und umgekehrt verwandelt sich ameisensaures Ammonium beim Erhitzen unter Verlust von 2 Mol. H_2O in Cyanwasserstoffsäure:

$$\underset{\text{Ameisensaures Ammonium}}{CN(NH_4)O_2} - 2H_2O = \underset{\text{Blausäure}}{2CNH}$$

Auch die verdünnte Blausäure zersetzt sich allmählich von selbst unter Bildung von ameisensaurem Ammonium; durch Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure wird sie haltbarer.

Da man Nitrile (vergl. S. 203) solche Verbindungen nennt, die beim Erhitzen der Ammoniumsalze einbasischer Säuren unter Austritt von 2 Mol. Wasser entstehen, so kann man vom Standpunkte dieser Reaction aus die Blausäure als das Nitril der Ameisensäure betrachten.

Wasserstoff *in statu nascendi* verwandelt die Blausäure in Methylamin:

$$\underset{\text{Blausäure}}{CNH} + 4H = \underset{\text{Methylamin}}{CH_5N}$$

Cyanwasserstoff- und Wasserstoffgas über Platinschwarz geleitet, vereinigen sich ebenfalls zu Methylamin, gleichzeitig wird Methylamin-Platincyanür gebildet.

Mit den Metalloxyden setzt sie sich, der Chlorwasserstoffsäure vollkommen analog, in Cyanmetalle und Wasser um.

Vorkommen und Bildung.

Vorkommen und Bildung. Ob freie Blausäure als solche im Pflanzen- oder Thierorganismus vorkommt, erscheint sehr zweifelhaft, dagegen geben die Kerne der bitteren Mandeln, der Pfirsiche, Kirschen, Aprikosen, Pflaumen und Quitten, — die Blüthen von Pfirsich, Schlehdorn und Vogelbeerbaum, die Blätter von Pfirsich, Kirschlorbeer und

Blausäurehaltige officinelle Präparate.

Traubenkirschen, endlich der Wurzelsaft von *Jatropha Manihot* bei der Destillation mit Wasser blausäurehaltige Destillate, indem durch Gährung aus dem Amygdalin (s. d.) Blausäure erst erzeugt wird. Die *Aqua Amygdalarum amararum*, *Laurocerasi* und *Cerasorum* sind solche durch Destillation erhaltene blausäurehaltige officinelle und als Heilmittel angewandte Präparate.

Theoretisch sehr interessant ist die synthetische Bildung der Blausäure: Acetylen und Stickstoff vereinigen sich unter Mitwirkung des elektrischen Funkens direct zu Blausäure:

$$\underset{\text{Acetylen}}{C_2H_2} + 2\,N = \underset{\text{Blausäure}}{2\,(CNH)}$$

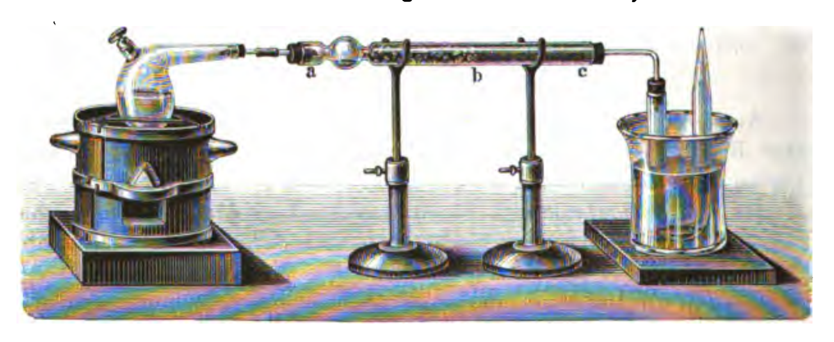
Endlich entsteht sie bei Einwirkung von Chloroform auf Ammoniak in höherer Temperatur und bei starkem Drucke:

$$CHCl_3 + NH_3 = CNH + 3\,HCl$$

Darstellung der wasserfreien Blausäure.

Darstellung. Man erhält die wasserfreie Blausäure, indem man Quecksilbercyanid durch concentrirte Salzsäure zersetzt und die frei werdende Cyanwasserstoffsäure, um sie von überflüssiger Salzsäure und Wasser zu befreien,

Fig. 15.



zuerst durch eine zur Hälfte mit Marmorstücken, zur Hälfte mit Chlorcalcium gefüllte Röhre, — dann aber in eine U-förmige Röhre leitet, die von einer Kältemischung umgeben ist. Fig. 15 versinnlicht den ganzen Apparat.

Der Vorgang findet in folgender Weise statt:

$$Hg''(CN)_2 + 2\,HCl = Hg''Cl_2 + 2\,HCN$$

Auch erhält man zweckmässig wasserfreie Blausäure, wenn man Quecksilbercyanid durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt:

$$Hg''(CN)_2 + H_2S = Hg''S + 2\,HCN$$

Darstellung der verdünnten Blausäure.

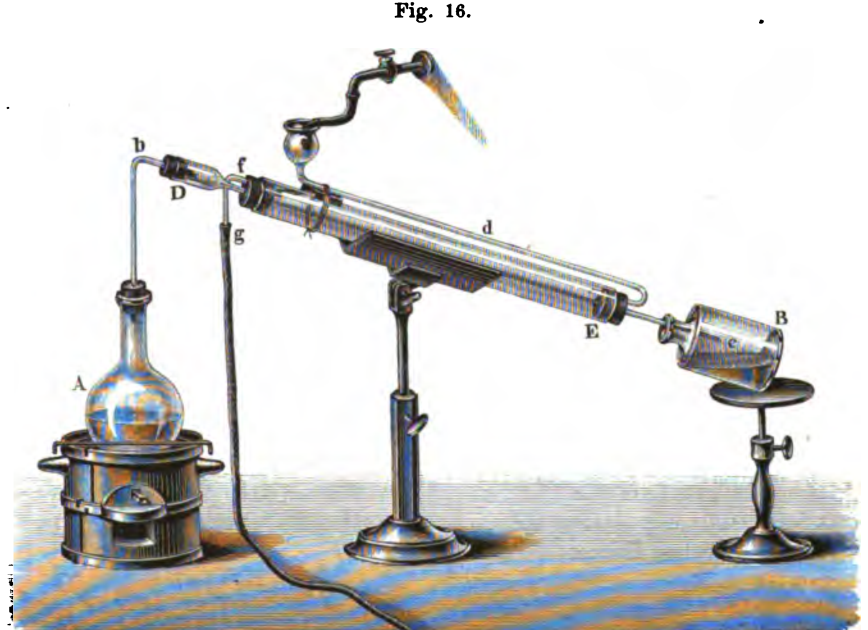
Die wasserhaltige Blausäure erhält man am zweckmässigsten durch Destillation eines Gemenges von 10 Thln. Ferrocyankalium (Blutlaugensalz) mit einem Gemisch von 6 Thln. Schwefelsäure und 40 Thln. Wasser. Man erhitzt das Gemisch über Kohlen in einem Kolben, der mit einem Liebig'schen Kühler in Verbindung steht, Fig. 16, und fängt das Destillat in der Flasche *B* auf. Das Destillat ist von wechselnder Stärke; man verdünnt es, nachdem man

seine Stärke ermittelt hat, wenn die Säure als officinelle Säure Anwendung finden soll, mit Wasser, bis es auf eine Stärke von 2 Proc. wasserfreier Blausäure gebracht ist.

Die Theorie des Vorganges werden wir erst später (Ferrocyankalium) erläutern.

Erkennung der Blausäure. Die Blausäure ist für den Geübten schon durch ihren charakteristischen Geruch erkennbar, zur Erkennung derselben auf Erkennung der Blausäure.

Fig. 16.



chemischem Wege, auch wenn nur Spuren davon vorhanden sein sollten, sind folgende Reactionen besonders geeignet.

1. Man setzt zu der auf Blausäure zu prüfenden Flüssigkeit Eisenoxyduloxydlösung, hierauf kaustisches Kali und dann Salzsäure im Ueberschuss; es entsteht ein blauer Niederschlag von Berlinerblau, oder bei Spuren eine grüne Färbung der Flüssigkeit, aus der sich bei längerem Stehen Flocken von Berlinerblau absetzen.

2. Man fügt zu der auf Blausäure zu prüfenden Flüssigkeit etwas Schwefelammonium und erwärmt so lange, bis der Geruch nach Schwefelammonium vollkommen verschwunden und die Flüssigkeit farblos ist. Setzt man nun einen Tropfen Eisenchlorid zu, so färbt sich die Flüssigkeit blutroth.

Cyanmetalle. Die Verbindungen des Cyans mit den Metallen haben ganz den Charakter der Haloidsalze und zeigen auch gleiche Bildungsweisen und Zersetzungen. Cyanmetalle.

Sie bilden sich nämlich theils direct durch Einwirkung des Cyangases (s. w. u.) auf das Metall: so verbrennt Kalium im Cyangase mit

rothem Lichte, theils indirect durch Umsetzung bei der Einwirkung der Cyanwasserstoffsäure auf Metalloxyde: $M_2O + 2HCN = 2MCN + H_2O$; sowie durch doppelte Zersetzung: $AgNO_3 + KCN = AgCN + KNO_3$.

Die Cyanmetalle sind theils farblos, theils gefärbt, theils krystallisirbar und theils amorph. Die Cyanalkalimetalle sind in Wasser löslich, riechen nach Blausäure, sind bei Luftabschluss und Abwesenheit von Wasser geglüht feuerbeständig, verwandeln sich aber an der Luft geglüht, oder bei gewöhnlicher Temperatur mit Ozon behandelt in cyansaure Salze. Auch mit Metalloxyden geglüht, entziehen sie diesen den Sauerstoff und gehen in cyansaure Salze über. Auch Schwefelmetalle reduciren sie unter Bildung von Schwefelcyanverbindungen; durch dieses Verhalten werden die Cyanalkalien zu einem in der analytischen Chemie vielfach gebrauchten Reductionsmittel. Die Cyanalkalimetalle bräunen Curcuma, und ihre Lösungen zersetzen sich allmählich ähnlich der Blausäure unter Bildung ameisensaurer Salze. Rascher erfolgt diese Zersetzung beim Kochen, oder bei der Behandlung mit Alkalien, wobei der Stickstoff in der Form von Ammoniak austritt. Die Cyanverbindungen der schweren Metalle werden meist beim Glühen zersetzt, wobei Metall oder Kohlenstoffmetall zurückbleibt, nur wenige sind in Wasser löslich. Säuren entwickeln aus den Cyanmetallen Blausäure, z. B.:

$$2NaCN + H_2SO_4 = 2HCN + Na_2SO_4$$

Doppelcyanüre.

Eine Eigenthümlichkeit der Cyanmetalle ist ihre Neigung unter einander Doppelsalze zu bilden. So vereinigen sich die Cyanide der Alkalimetalle mit einigen unlöslichen Cyaniden der schweren Metalle zu solchen löslichen Doppelverbindungen:

$$KCN + AgCN = KCN, AgCN; \; 2KCN + Ni(CN)_2 = 2KCN, Ni(CN_2)$$

u. s. w.

Einige dieser Doppelcyanide werden durch Säuren in der Kälte unter Entwickelung von Blausäure und Abscheidung der unlöslichen Cyanmetalle zerlegt, dieselbe Zerlegung erfolgt durch Metallsalze.

Alle Cyanmetalle, die einfachen wie die Doppelcyanide, sind giftig und zwar sehr heftig wirkende Gifte.

Metallhaltige Radicale.

Die Cyanalkalimetalle mit den Cyanverbindungen des Eisens, Kobalts und Platins zusammengebracht, erleiden merkwürdige Umsetzungen, in Folge deren sogenannte gepaarte metallhaltige Radicale entstehen, die nicht mehr Cyan als solches enthalten, wenn sie gleich in nahen Beziehungen zu ihm stehen, und deren Verbindungen nicht giftig sind (vergl. weiter unten).

Cyankalium.

Die wichtigeren Cyanmetalle sind:

Cyankalium: KCN. In feuchter Luft zerfliessliche, in Wasser sehr leicht, auch in Weingeist, aber nicht in absolutem Alkohol lösliche, farblose Würfel oder Octaëder. Schmilzt in der Rothglühhitze, erstarrt beim Erkalten krystallinisch, riecht stark nach Blausäure, ist höchst giftig und reagirt in wässeriger Lösung stark alkalisch. Die Lösungen desselben zersetzen sich sehr leicht unter Entwickelung von Ammoniak, und Bildung von ameisensaurem Kalium.

Bildet sich durch Verbrennen des Kaliums im Cyangase, beim Glühen von Kalium oder kohlensaurem Kalium mit stickstoffhaltigen organischen Substanzen, sowie auf andere Weise mehr. Es wird durch Glühen von Blutlaugensalz, Ferrocyankalium (s. unten) in schmiedeeisernen Gefässen und Auskochen der geschmolzenen Masse mit Weingeist, welcher das gebildete Cyankalium auflöst, dargestellt. Eine reichlichere Ausbeute erhält man durch Schmelzen eines Gemenges von entwässertem Blutlaugensalz und trocknem kohlensaurem Kalium in einem eisernen Tiegel.

Cyannatrium: NaCN, verhält sich in allen Stücken dem Cyankalium so ähnlich, wie Chlornatrium dem Chlorkalium. Cyannatrium.

Cyanammonium: $(NH_4)CN$. Farblose Würfel, bei 36° C. sich verflüchtigend, brennbar, in Wasser und Weingeist löslich. Riecht nach Blausäure und Ammoniak zugleich und ist höchst giftig. Wird durch Erhitzen eines Gemenges von Salmiak und Cyankalium dargestellt, und bildet sich auch, wenn Ammoniakgas über rothglühende Kohle geleitet wird. Cyanammonium.

Cyannickel: $Ni''(CN)_2$. Apfelgrüner Niederschlag, durch Fällung von schwefelsaurem Nickeloxydul mit Cyankalium erhalten, unlöslich in Wasser, löslich in überschüssigem Cyankalium zu einem Doppelsalze. Cyannickel.

Cyanzink. *Zincum cyanatum*: $Zn''(CN)_2$. Weisser Niederschlag durch Fällung eines Zinkoxydsalzes mit Cyankalium dargestellt. Giebt ebenfalls mit Cyankalium ein Doppelsalz. Cyanzink.

Cyanquecksilber. Quecksilbercyanid: $Hg''(CN)_2$. Grosse, farblose, quadratische Säulen, die an der Luft unveränderlich sind, sich in Wasser, aber auch, wenngleich schwieriger in Weingeist lösen und beim Erhitzen in metallisches Quecksilber und Cyangas zerfallen, weshalb diese Verbindung auch zur Bereitung des Cyangases dient (s. unten). Salpetersäure löst es ohne Zersetzung auf, Schwefelwasserstoff dagegen setzt es in Blausäure und Schwefelquecksilber um, worauf eine Methode der Darstellung wasserfreier Blausäure beruht. Auch von Salzsäure wird es leicht zerlegt. Höchst giftig. Cyanquecksilber.

Man erhält das Cyanquecksilber durch Auflösen von gelbem Quecksilberoxyd in wässeriger Blausäure und Abdampfen zur Krystallisation, oder durch Kochen von Berlinerblau mit Wasser und Quecksilber.

Cyansilber: AgCN. Diese dem Chlorsilber vollkommen analoge Verbindung fällt auf Zusatz von Blausäure zu einer Silberlösung in Gestalt eines weissen flockigen Niederschlags heraus, der in verdünnter Salpetersäure unlöslich, aber leicht löslich in Ammoniak ist. Von Cyankalium wird er ebenfalls leicht aufgelöst, indem sich eine Doppelverbindung, von der weiter unten näher die Rede sein wird, bildet. Beim Erhitzen schmilzt es unter Zersetzung und lässt metallisches Silber und Paracyanmetall zurück. Cyansilber.

Kupfercyanür: $Cu_2''(CN)_2$, und **Kupfercyanid**: $Cu''(CN)_2$. Cyankalium fällt aus einer Kupferoxydlösung einen braunen Niederschlag von Kupfercyanid, der im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich ist. Erwärmt man den Niederschlag in der Flüssigkeit, so wird er unter Entwickelung von Cyan weiss und geht in Kupfercyanür über. Beide Verbindungen vereinigen sich mit Cyanalkalien zu löslichen Doppelverbindungen. Kupfercyanür und Cyanid.

Goldcyanür: AuCN und **Goldcyanid**: $Au(CN)_3$. Eine möglichst neutrale Chlorgoldlösung mit einer heissen concentrirten Cyankaliumlösung vermischt, setzt farblose Krystalle einer Doppelverbindung ab, aus der durch stärkere Säuren sich das Goldcyanid in farblosen Krystallblättern abscheiden lässt. Es ist in Wasser, Weingeist und Aether leicht löslich. Wird Gold in Königswasser Goldcyanür und Cyanid.

gelöst, die Lösung mit Ammoniak gefällt und der Niederschlag in heisser Cyankaliumlösung gelöst, so scheidet sich beim Erkalten Kaliumgoldcyanür aus, aus welchem durch Salzsäure oder Salpetersäure das Goldcyanür als ein gelbliches Pulver gefällt wird, das in Alkohol, Aether und Wasser löslich ist.

Sämmtliche einfache Cyanmetalle sind heftige Gifte.

Doppelcyanmetalle.

Doppelcyanmetalle. Dieselben bilden sich beim Vermischen von Cyankaliumlösung, oder der Lösungen der Cyanalkalien überhaupt, mit den Cyaniden einiger schweren Metalle, wie bereits oben S. 382 auseinandergesetzt wurde. Einige davon bieten ein besonderes praktisches Interesse dar, weshalb wir sie besonders erwähnen:

Cyannickelkalium.

Cyankalium-Cyannickel, Cyannickelkalium: $Ni''(CN)_2, 2\,KCN$, bildet sich durch Auflösen des durch Cyankalium aus Nickeloxydulsalzen gefällten Cyannickels in überschüssigem Cyankalium. Beim Verdampfen scheiden sich orangegelbe Krystalle der Doppelverbindung aus. Durch Säuren wird sie unter Abscheidung von Cyannickel zersetzt, welches beim Sieden mit überschüssigen Säuren in Nickeloxydulsalz übergeht. Dieses Verhalten ist in analytischer Beziehung wichtig.

Cyansilberkalium dient als galvanische Versilberungsflüssigkeit.

Cyankalium-Cyansilber, Cyansilberkalium: $AgCN, KCN$. Man erhält dieses Doppelsalz durch Auflösen von Cyansilber in Cyankaliumlösung und Eindampfen in regelmässigen Octaëdern. Dieses Salz wendet man bei der galvanischen Versilberung als Elektrolyten an, indem es durch den galvanischen Strom in der Weise zersetzt wird, dass das Silber sich am negativen Pole compact abscheidet.

Aehnliche Doppelsalze liefert Quecksilbercyanid.

Kaliumgoldcyanür und Cyanid sind in der galvanischen Vergoldungsflüssigkeit enthalten.

Goldcyanür-Cyankalium, Kaliumgoldcyanür: $AuCN, KCN$ und **Goldcyanid-Cyankalium**: $Au(CN)_3, KCN$, deren Bereitung bereits weiter oben angegeben wurde, werden bei der galvanischen Vergoldung in Lösung angewandt. Alle diese Doppelcyanide sind ebenfalls heftige Gifte.

Cyanide der einwerthigen Alkoholradicale. Nitrile und Isonitrile (Carbylamine).

Nitrile und Carbylamine.

Wenn in den Säuren extraradicaler Wasserstoff durch Metalle ersetzt wird, entstehen Salze; wird er durch Alkoholradicale ersetzt, die zusammengesetzten Aether. Es muss demnach auch in der Cyanwasserstoffsäure: einer wohlcharakterisirten Säure der Wasserstoff so wie durch Metalle, so auch durch Alkoholradicale vertretbar sein, und werden die durch eine solche Vertretung resultirenden Derivate den sogenannten Haloidäthern, d. h. den Chloriden, Bromiden und Jodiden der Alkoholradicale gleichen müssen. Die Thatsachen entsprechen nicht nur diesen Voraussetzungen, sondern sie überholen sie insoferne, als zwei isomere Parallelreihen derartiger Derivate darstellbar sind, welche nach Eigenschaften, Bildungsweisen und Umsetzungen sehr charakteristische Verschiedenheiten zeigen. S. 377 haben wir erörtert, dass vom Standpunkte der Bindungsart der Elementaratome zwei isomere Cyane, und daher auch zwei isomere Cyanwasserstoffsäuren theoretisch möglich sind. In der einen fungirt der Stickstoff als fünfwerthiges, in der anderen

als **dreiwerthiges Element** und ihre schon dort erörterten Formeln sind demgemäss

$$C^{IV}\begin{cases}N^{III}\\H\end{cases} \quad \text{und} \quad N^{V}\begin{cases}C^{IV}\\H\end{cases}$$

Diesen beiden Blausäuren, die freilich bis jetzt nicht bekannt sind, müssen nothwendiger Weise unter sich wieder lediglich isomere Derivate entsprechen; als solche betrachtet man die isomeren Cyanäther, welche auch als **Nitrile** und **Isonitrile** (**Carbylamine**) bezeichnet werden. Die Nitrile enthalten dreiwerthigen, die Isonitrile fünfwerthigen Stickstoff und ihre Formeln, wenn wir mit R′ ein beliebiges einwerthiges Alkoholradical bezeichnen, sind demnach:

$$C^{IV}\begin{cases}N^{III}\\R'\end{cases} \qquad\qquad N^{V}\begin{cases}C^{IV}\\R'\end{cases}$$

Nitrile — Isonitrile (Carbylamine)

Bei den Nitrilen ist, wie man aus diesen Formeln ersieht, das Alkoholradical direct an den Kohlenstoff angelagert, bei den Isonitrilen dagegen an den Stickstoff.

Nitrile. Man erhält die Nitrile vorzugsweise nach den zwei nachstehenden Methoden: Nitrile.

1. Man unterwirft Cyankalium mit gleichen Molekülen der Kaliumsalze der Aetherschwefelsäuren, z. B. mit methyl-, äthyl-, propyl-schwefelsaurem Kalium der Destillation; z. B.: Bildungsweisen.

$$CNK + CH_3KSO_4 = CN,CH_3 + K_2SO_4$$

Cyankalium — Methylschwefelsaures Kalium — Cyanmethyl

2. Man behandelt die Ammoniumsalze der fetten und anderer einwerthiger Säuren mit Phosphorsäureanhydrid, wobei dieselben unter Austritt von zwei Molekülen Wasser in die Cyanäther übergehen; z. B.:

$$C_2H_3(NH_4)O_2 = C_2H_3N + 2H_2O$$

Essigsaures Ammonium — Cyanmethyl

$$C_3H_5(NH_4)O_2 = C_3H_5N + 2H_2O$$

Propionsaures Ammonium — Cyanäthyl

Eine dritte Bildungsweise der Nitrile: Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf die Amide der fetten, und anderer einwerthiger Säuren ist nur für einige Nitrile verwirklicht.

Den Namen Nitrile haben diese Verbindungen erhalten, weil sie vom Standpunkte ihrer Bildung aus den Ammoniumsalzen der fetten Säuren, als Verbindungen dreiwerthigen Stickstoffs mit dreiwerthigen Alkoholradicalen erscheinen:

$$CNCH_3 = C_2H_3{}'''\}N; \qquad CNC_2H_5 = C_3H_5{}'''\}N$$

Methylcyanid — Acetonitril — Aethylcyanid — Propionitril

u. s. w.

Eigenschaften und Verhalten.

Die Nitrile sind farblose, stark aber nicht unangenehm riechende, ziemlich leicht destillirbare Flüssigkeiten, meist wenig löslich in Wasser und, wie es scheint, nicht giftig.

Bei der Behandlung mit Alkalien in der Wärme gehen sie unter Aufnahme von 2 Molekülen Wasser wieder in die Ammoniumsalze, aus welchen sie entstanden sind, über:

$$C_2H_3N + 2H_2O = C_2H_3(NH_4)O_2$$

Acetonitril — Essigsaures Ammonium

Durch Wasserstoff *in statu nascendi* verwandeln sie sich in Aminbasen mit gleichem Kohlenstoffgehalt unter Addition von 4 H:

$$C_2H_3N + 4H = C_2H_5NH_2$$

Acetonitril — Aethylamin

$$C_5H_9N + 4H = C_5H_{11}NH_2$$

Valeronitril — Amylamin

Isonitrile (Carbylamine).

Isonitrile. Carbylamine. Diese, wahrscheinlich die eigentlichen Aether der Blausäure, bilden sich auf nachstehende Weisen:

Bildungsweisen.

1. Einwirkung von Chloroform auf die Aminbasen der Alkoholradicale C_nH_{2n+1} bei Gegenwart von Alkalien; z. B.:

$$CHCl_3 + C_2H_7N = C_3H_5N + 3HCl$$

Chloroform — Aethylamin — Isopropionitril

2. Behandlung von Cyansilber mit den Jodiden der Alkoholradicale:

$$CNAg + CH_3J = AgJ + C_2H_3N$$

Cyansilber — Methyljodid — Isoacetonitril

3. Behandlung der sogenannten Senföle (Isosulfocyansäureäther) (s. w. u.) mit Triäthylphosphin, wobei Triäthylphosphinsulfid und das betreffende Isonitril gebildet werden; z. B.:

$$CSNC_3H_5 + (C_2H_5)_3P = (C_2H_5)_3PS + NC,C_3H_5$$

Allylsenföl — Triäthylphosphin — Triäthylphosphinsulfid — Isocrotonitril

Eigenschaften und Verhalten.

Die Isonitrile sind so wie die Nitrile flüchtige destillirbare Flüssigkeiten, unterscheiden sich aber von letzteren durch durchschnittlich niedrigere Siedepunkte, durch höchst widerliche Gerüche, durch einen hohen Grad von Giftigkeit, endlich durch ihre Umsetzungsweisen, von denen nachstehende besonders charakteristisch sind:

1. Durch Alkalien unter Mitwirkung des Wassers zerfallen sie nicht wie die Nitrile in die entsprechenden Säuren und in Ammoniak, sondern in Ameisensäure und eine Aminbase; z. B.:

$$N^{v}\begin{cases}C^{iv}\\CH_3\end{cases} + 2H_2O = CH_2O_2 + NH_2CH_3$$

Isacetonitril (Methylcarbylamin) — Ameisensäure — Methylamin

2. Unter der Einwirkung des Sauerstoffs oxydiren sie sich ausserordentlich leicht, und zwar nehmen sie zunächst 1 Atom Sauerstoff auf und gehen dadurch in Cyansäureäther (s. unten) über; z. B.:

$$N^{v}\begin{cases}C^{IV}\\ CH_3\end{cases} + O = N'''\begin{cases}CO''\\ CH_3\end{cases}$$

Methylcarbylamin — Cyansaures Methyl

doch geht die Oxydation gewöhnlich weiter.

Die Isonitrile bilden sich, wie hier bemerkt werden muss, in geringer Menge auch bei der Darstellung der eigentlichen Nitrile durch Destillation von Cyankalium mit ätherschwefelsauren Salzen, neben diesen.

Von beiderlei Nitrilen zählen wir nachstehende auf:

Methylcyanide: CN, CH_3.

a. **Acetonitril**: $C^{IV}N^{III}CH_3$. Farblose, bei + 77° siedende, mit Wasser mischbare Flüssigkeit. Verwandelt sich durch kochende Kalilauge in essigsaures Kalium und Ammoniak, liefert mit Wasserstoff *in statu nascendi* Aethylamin. Acetonitril.

b. **Methylcarbylamin**: $N^{V}C^{IV}CH_3$, bei + 58° siedende, höchst unangenehm riechende Flüssigkeit, in 10 Thln. Wasser löslich. Verbindet sich direct mit freier Salzsäure, liefert mit Quecksilberoxyd behandelt Cyansäure-Methyläther, und zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser, oder mit verdünnten Säuren in Ameisensäure und Methylamin. Methylcarbylamin.

Wird durch Einwirkung von Methyljodid auf Cyansilber, sowie beim Behandeln von Methylamin mit Chloroform bei Gegenwart von Kalihydrat erhalten.

Aethylcyanide: CN, C_2H_5.

a. **Propionitril**: $C^{IV}N^{III}C_2H_5$. Farbloses, angenehm riechendes Liquidum von 0·787 specif. Gew., bei 97 bis 98° siedend, mit Wasser nicht mischbar. Verbindet sich direct mit Wasserstoffsäuren. Geht durch Behandlung mit Alkalien in propionsaures Kalium und Ammoniak über. Verbindet sich mit Wasserstoff *in statu nascendi* zu Propylamin. Lässt man es tropfenweise auf Kalium fallen, so verwandelt es sich unter heftiger Reaction und Bildung von Cyankalium und flüchtigen Producten in das polymere Cyanäthin: $C_9H_{15}N_3$, einen krystallisirbaren Körper von stark basischen Eigenschaften. Propionitril.

Kann nach beiden allgemein gültigen Methoden (s. v. S.) leicht erhalten werden.

b. **Aethylcarbylamin**: $N^{V}C^{IV}C_2H_5$. Oelige Flüssigkeit, leichter als Wasser, von scheusslichem Geruche, bei 79° siedend. Wird beim Kochen mit Salzsäure leicht in Ameisensäure und Aethylamin verwandelt. Darstellung wie jene des Methylcarbylamins. Aethylcarbylamin.

Amylcyanide: CN, C_5H_{11}.

a. **Capronitril**: $C^{IV}N^{III}C_5H_{11}$. Leicht bewegliche, bei 146° siedende Flüssigkeit von 0,866 specif. Gew. bei 20°, wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Das aus optisch activem Amylalkohol gewonnene ist dextrogyr. Zerfällt beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge in Capronsäure und Ammoniak. Wird durch Destillation von Cyankalium mit amylschwefelsaurem Kalium gewonnen. Capronitril.

b. **Amylcarbylamin**: $N^{V}C^{IV}C_5H_{11}$. Farblose, auf Wasser schwimmende, von bewältigendem, an Blausäure erinnernden Geruch, bei 137° siedend. Von Amylcarbylamin.

Alkalien wird es wenig angegriffen, von Säuren augenblicklich in Ameisensäure und Amylamin zerlegt. Bildet sich bei der Einwirkung von Chloroform auf Amylamin.

Allylcyanide: CN, C_3H_5.

Crotonitril. a. **Crotonitril**: $C^{IV}N^{III}C_3H_5$, ist zuweilen im rohen ätherischen Senföl enthalten, und kann synthetisch durch Behandlung von Allyljodid mit Cyankalium erhalten werden. Farblose Flüssigkeit von lauchartigem Geruch, von 0·839 specif. Gew. bei 0°, bei 118 bis 119° siedend. Geht durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge leicht in crotonsaures Kalium und Ammoniak über.

Allylcarbylamin. b. **Allylcarbylamin**: $N^{V}C^{IV}C_3H_5$, entsteht bei der Behandlung von Cyansilber mit Allyljodid, und bei der Einwirkung von Triäthylphosphin auf Allylsenföl (vgl. S. 386). Bewegliche, höchst penetrant riechende Flüssigkeit von 0·796 specif. Gew. bei + 17°, bei 96 bis 106° destillirend. Alkoholische Kalilauge zersetzt es in Ameisensäure, Ammoniak und ein dickes Oel.

Cyanhydrine. **Cyanide mehrwerthiger Alkoholradicale, Cyanhydrine**, entsprechend den Chlor-, Brom- und Jodhydrinen mehrwerthiger Alkohole (Oxychloride, Oxybromide, Oxyjodide), sind mehrfach dargestellt, jedoch im Allgemeinen wenig studirt. Sie dienen als Ausgangspunkt für die synthetische Darstellung kohlenstoffreicherer Säuren. Auch Cyanide von Säureradicalen sind dargestellt, sowie ein Acetylcyanid, CN, C_2H_3O, durch Einwirkung von Cyansilber auf Chloracetyl.

Chloride, Bromide, Jodide und Cyanide des Cyans.

Cyanchlorid. **Cyanchlorid**, CNCl, bildet sich bei der Einwirkung von Chlorgas auf Cyanmetalle oder auf verdünnte Blausäure. Farblose, bewegliche Flüssigkeit, von durchdringendem Geruch, bei + 15° siedend und bei — 5 bis 6° erstarrend. Schwerer wie Wasser. Erhält sich im reinen Zustande lange unzersetzt, verwandelt sich aber, wenn unrein, bald in das polymere feste Chlorcyan, $C_3N_3Cl_3$. Letzteres bildet sich auch bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Cyanursäure.

Cyanbromid und Cyanjodid. **Cyanbromid**, CNBr, und **Cyanjodid** bilden sich beim Erwärmen von Cyanquecksilber mit Brom oder Jod. Es sind krystallisirende, sehr flüchtige, durchdringend riechende giftige Körper. Cyanjodid findet sich häufig in nicht unbeträchtlicher Menge im käuflichen Jod.

Cyancyanid (freies Cyan). **Cyancyanid. Dicyan**, sogenanntes freies Cyan, $\begin{matrix} CN \\ | \\ CN \end{matrix}$, erhält man durch Erhitzen von Quecksilbercyanid in einem ähnlichen Apparate wie dem zur Darstellung des Sauerstoffgases aus Quecksilberoxyd dienenden. Das Quecksilbercyanid zerfällt dabei in metallisches Quecksilber und Cyangas. Letzteres muss über Quecksilber aufgefangen werden. In der Retorte bleibt ein schwarzer Körper: Paracyan, zurück, welcher dieselbe procentische Zusammensetzung besitzt, wie Dicyan selbst, und bei sehr starkem Erhitzen wirklich in dieses übergeht.

Farbloses, coërcibles Gas von 26 specif. Gew. (H = 1) und eigenthümlichem, stechendem, an Blausäure erinnerndem Geruche. Bei einem Drucke von 4 Atmosphären bei + 14° und durch Abkühlung auf — 25° zu einer beweglichen Flüssigkeit verdichtbar, welche bei — 35° eisähnlich erstarrt. Das Gas brennt angezündet mit schön purpurvioletter Flamme (daher der Name); Wasser absorbirt sein $4^1/_2$ faches, Weingeist sein 23faches Volumen. Die Lösungen zersetzen sich bald unter Bildung mannigfacher Producte, worunter Harnstoff. Die Zersetzungen erfolgen unter Betheiligung der Elemente des Wassers. In wässeriger Lösung mit Salzsäure oder Aldehyd behandelt, geht es in Oxamid über.

Hydroxylderivate des Cyans. Cyansäuren.

Cyansäure: $CHNO = CN(OH) = C^{IV}\begin{cases}N^{III}\\OH\end{cases}$.

Bei 0° oder unter 0° farblose, sehr bewegliche und flüchtige Flüssigkeit von stark saurer Reaction und schwachem, an den der concentrirten Essigsäure erinnernden Geruch. Ein Tropfen davon auf die Haut gebracht, erzeugt unter heftigem Schmerz sogleich eine Blase. Cyansäure.

Wenige Grade über 0° verwandelt sie sich, indem sie sich stark erhitzt, unter Trübung und explosionsartigem Geräusche in eine weisse, porzellanartige, undurchsichtige Masse, welche man Cyamelid, oder auch wohl unlösliche Cyanursäure genannt hat, und welche dieselbe Zusammensetzung besitzt wie die Cyansäure. Durch Erhitzen geht dieser Körper wieder in Cyansäure über, so dass man sonach diese wahrscheinlich polymeren Verbindungen willkürlich ineinander verwandeln kann. In Berührung mit Wasser zersetzt sich die Cyansäure alsbald in Kohlensäure und Ammoniak. Cyamelid, geht bei Berührung mit Wasser in Kohlensäure und Ammoniak über.

Bildung und Darstellung. Cyansaure Salze bilden sich bei der Oxydation des Cyankaliums durch Schmelzen an der Luft, oder Behandlung mit energischeren Oxydationsmitteln. Sie lässt sich aber aus ihren Salzen durch stärkere Säuren nicht abscheiden, da sie sich im Momente ihrer Abscheidung sofort zersetzt. Das einzige bekannte Verfahren, Cyansäure darzustellen, besteht darin, Cyanursäure in einer kleinen Retorte bis zum schwachen Glühen zu erhitzen, und den übergehenden Cyansäuredampf in einer stark erkälteten Vorlage zu verdichten. Bildung und Darstellung.

Cyansaure Salze. Die Cyansäure ist eine einbasische Säure und liefert daher nur eine Reihe von Salzen. Die cyansauren Alkalien sind in Wasser löslich und sind, vollkommen trocken, feuerbeständig. Die cyansauren Salze der schweren Metalle sind meist schwerlösliche Niederschläge. Die Auflösungen der löslichen Salze werden durch Bleioxyd-, Silberoxyd- und Quecksilberoxydsalze weiss, durch Kupferoxydsalze aber grünbraun gefällt. Es gelingt nicht, aus den Cyanaten durch stärkere Säuren die Cyansäure unzersetzt abzuscheiden; versetzt man ihre Lösung mit ver- Cyansaure Salze.

dünnter Schwefelsäure, so entweicht unter Aufbrausen Kohlensäure und schwefelsaures Ammonium bleibt in Lösung.

Cyansaures Kalium.

Cyansaures Kalium: CN(OK). Glänzende, denen des chlorsauren Kaliums ähnliche Krystallblättchen, die sich in Wasser leicht lösen, aber sich in wässeriger Lösung, besonders rasch in der Wärme, in Ammoniak und kohlensaures Kalium umsetzen. Dieselbe Zersetzung erleidet das Salz, wenn es in feuchter Luft liegt. Beim Erhitzen schmilzt es, und geht mit leicht reducirbaren Oxyden in Berührung, in kohlensaures Kalium über.

Die einfachste Methode seiner Darstellung besteht darin, dass man gut entwässertes Blutlaugensalz (Ferrocyankalium) mit seinem halben Gewichte trocknen Braunstein gemengt auf einer Eisenplatte erhitzt, bis das Gemenge teigig geworden ist. Man behandelt den Rückstand mit kochendem Alkohol, der das gebildete cyansaure Kalium auflöst, und beim Erkalten herausfallen lässt.

Cyansaures Ammonium.

Dieses Salz geht beim Abdampfen seiner Lösungen in Carbamid (Harnstoff) über.

Cyansaures Ammonium: $CN(ONH_4)$. Diese Verbindung, die durch unmittelbare Einwirkung des Ammoniakgases auf Cyangas gebildet wird, aber auch durch Umsetzung des cyansauren Kaliums mit schwefelsaurem Ammonium erhalten werden kann, stellt eine weisse, in Wasser und Weingeist lösliche krystallinische Masse dar. Dampft man die Lösungen ab, so krystallisirt aus der eingeengten Lauge Harnstoff (Carbamid); auch beim längeren Stehen der wässerigen Lösung geht diese Umwandlung vor sich, die bei der gleichen Zusammensetzung beider Stoffe sich nur aus einer Umlagerung der Atome erklären lässt.

Cyansäure-Aethyläther.

Cyansäure-Aethyläther (Cyanätholin), $CN(OC_2H_5)$, entsteht bei der Einwirkung von Cyanchlorid auf Natriumäthylat. In Wasser unlösliche nicht ohne Zersetzung destillirbare Flüssigkeit von 1·127 specif. Gew. Zerfällt beim Erwärmen mit Alkalien in Aethylalkohol, Kohlensäure und Ammoniak. Durch Salzsäure wird es in Cyanursäure und Aethylchlorid verwandelt.

Isocyansäure-Aethyläther.

Isocyansäure-Aethyläther. Einen dem eigentlichen Cyansäureäther isomeren Aether erhält man bei der Destillation eines Gemenges von cyansaurem und äthylschwefelsaurem Kalium. Es ist eine farblose, bei 60⁰ ohne Zersetzung siedende, durchdringend riechende Flüssigkeit, welche beim Erwärmen mit Kali Aethylamin und kohlensaures Kalium liefert. Verbindet sich direct mit Salzsäure und Bromwasserstoffsäure zu Verbindungen, die sich durch Wasser in Aethylaminsalze und Kohlensäure zersetzen.

Wahrscheinlichkeit der Existenz zweier Cyansäuren.

Diese Verhältnisse, sowie die weiter unten erörterten der Sulfocyansäuren, führen zu der Annahme, dass die beiden Cyansäureäther Aether zweier verschiedener Cyansäuren seien, von welchen die eine die durch Formel I., die andere die durch Formel II. ausgedrückte Constitution besässe:

$$\text{I.}\quad C^{IV}\begin{cases}N'''\\OH\end{cases}\qquad\qquad \text{II.}\quad C^{IV}\begin{cases}O''\\N'''H\end{cases}$$

In der Cyansäure I. (normale Cyansäure) wäre das dreiwerthige Stickstoffatom mit seinen drei Valenzen an das vierwerthige Kohlenstoffatom gebunden, und an die vierte Valenz des letzteren die Hydroxylgruppe OH angelagert. In der Isocyansäure II. dagegen wären zwei Valenzen des Kohlenstoffatoms durch

das zweiwerthige Sauerstoffatom gesättigt, und der dreiwerthige Stickstoff mit zweien seiner Valenzen ebenfalls direct an den Kohlenstoff gelagert, während die dritte durch ein Wasserstoffatom befriedigt wäre. Die eigentliche Cyansäure erschiene nach dieser Auffassung als eine Hydroxylverbindung, die Isocyansäure als eine Imid (NH)verbindung; der Wasserstoff in letzterer gehörte nicht einem Hydroxyl, sondern dem Ammoniakreste NH an. Sie wäre als Carbimid zu bezeichnen.

Polymere der Cyansäuren.

Das Cyan besitzt ausgesprochene Neigung sich zu polymerisiren, und dadurch zur Bildung complicirterer Atomcomplexe Veranlassung zu geben. So entspricht dem sogenannten freien Cyan das jedenfalls polymere Paracyan; dem Chlorcyan, CNCl, das trimolekulare feste Chlorcyan; $C_3N_3Cl_3$; der Cyansäure das jedenfalls polymere Cyamelid; der letzteren aber auch die dimolekulare Dicyansäure, $C_2N_2(OH)_2$, und die trimolekulare Tricyansäure, $C_3N_3(OH)_3$. Letztere ist näher studirt.

Tricyansäure. Cyanursäure:

$$C_3H_3N_3O_3 = C_3N_3(OH)_3 = C_3^{IV}\begin{cases}N_3'''\\(OH)_3\end{cases}.$$

Diese Säure bildet sich auf mehrfache Weise: so durch Behandlung von Cyanurchlorid, $C_3N_3Cl_3$, mit Wasser, oder mit Alkalien; beim vorsichtigen Erhitzen von Harnstoff (Carbamid) bis die Ammoniakentwickelung aufgehört hat und die Masse wieder fest geworden ist; am Reichlichsten aber, wenn man über geschmolzenen Harnstoff bei 140° Chlorgas leitet, und die Masse mit Wasser behandelt, welches den gebildeten Salmiak auflöst. Krystallisirt mit 2 Mol. Krystallwasser in durchsichtigen, an der Luft unter Verlust ihres Krystallwassers verwitternden rhombischen Prismen von schwach saurem Geschmack. Ziemlich schwer in kaltem Wasser, leichter in heissem, sowie in Alkohol und Aether löslich. Beim Erhitzen verwandelt sie sich in Cyansäure, mit starken Säuren anhaltend gekocht, in Kohlensäure und in Ammoniak. Cyanursäure.

Die Cyanursäure ist eine dreibasische Säure, und bildet demgemäss drei Reihen von Salzen: mit 1, 2 und 3 At. Metall. Die Salze sind meist krystallisirbar, die der Alkalien in Wasser löslich, die übrigen schwer- oder unlöslich. Beim Erhitzen entwickeln sie Cyansäure und cyansaures Ammoniak. Besonders charakteristisch ist das Kupfer-Ammoniumsalz, ein violetter, krystallinischer Niederschlag, der durch Fällung einer wässerigen Cyanursäurelösung mittelst ammoniakalischer Kupfervitriollösung erhalten wird.

Von besonderem Interesse sind die Aether der Cyanursäure, da sie zeigen, dass dieselben Isomerien, welche man bei den Cyansäureäthern nachwies, sich auch bei jenen nachweisen lassen, so dass man auch hier auf die Existenz zweier Cyanursäuren schliessen muss, deren Structurverhältnisse denen der isomeren Cyansäuren (s. v. S.) entsprechen. Aether der Cyanursäuren.

Cyanursäure-Methyläther.

Cyanursäure-Methyläther: $C_3N_3(OCH_3)_3$, bildet sich beim Einleiten von Chlorcyandampf in eine methylalkoholische Lösung von Natriummethylat. In Alkohol und heissem Wasser lösliche Kryställchen, bei 132° schmelzend. Liefert mit Alkalien gekocht cyanursaures Kalium und Methylalkohol. Auf 160 bis 170° erhitzt, destillirt er, ist aber nun in den isomeren

Isocyanursäure-Methyläther.

Isocyanursäure-Methyläther: $C_3O_3(NCH_3)_3$, verwandelt. Bei 175° schmelzende, glänzende, prismatische Krystalle, die bei 295° destillirt werden können. Liefert beim Kochen mit Kali Methylamin und Kohlensäure. Bildet sich neben Cyansäure-Methyläther bei der Destillation eines Gemenges von cyansaurem und methylschwefelsaurem Kalium. Wurde früher für den eigentlichen Cyanursäureäther gehalten.

Auch ein Cyanursäureäthyläther, wahrscheinlich auch $C_3O_3(NC_2H_5)_3$ und daher nicht der normale, ist nach derselben Methode, wie der Isocyanursäuremethyläther dargestellt. Ebenso eine Diäthylcyanursäure.

Den normalen und den Isocyansäureäthern gehen daher ähnlich constituirte Cyanursäureäther parallel, nämlich

$$C_3\begin{cases}N_3\\(OCH_3)_3\end{cases} \qquad C_3\begin{cases}O_3\\N_3(CH_3)_3\end{cases}$$

Normaler Cyanursäuremethyläther — Isocyanursäuremethyläther

Sulfoderivate des Cyans.

Sulfocyansäure. Rhodanwasserstoffsäure:

$$CHNS = CN(SH) = C^{IV}\begin{cases}N'''\\SH\end{cases}.$$

Sulfocyansäure.

Die Salze dieser Säure bilden sich bei der Einwirkung von Schwefel auf Cyankalium, oder von Schwefelmetallen auf Dicyangas, oder Blausäure. Die freie Säure erhält man durch Zerlegung des trockenen sulfocyansauren Quecksilbers mittelst Schwefelwasserstoff; in mit Wasser verdünntem Zustande durch Destillation des Kaliumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure.

Wasserfreie, farblose, bei — 12·5° erstarrende ölige Flüssigkeit von stark saurer Reaction, und stechendem an jenen der Essigsäure erinnernden Geruch. Mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser, und geht bei der Destillation mit Wasser mit diesem unzersetzt über. Zersetzt sich namentlich im wasserfreien Zustande sehr leicht in Blausäure und Persulfocyansäure, $C_2H_2N_2S_3$, einen gelben krystallinischen, in Wasser wenig löslichen Körper. Die Säure ist einbasisch.

Ihre Salze sind zum Theil krystallisirbar und in Wasser löslich. In ihren Auflösungen sowie in jenen der freien Säure erzeugen Eisenoxydsalze eine blutrothe Färbung, welche auf Zusatz von Chloralkalien nicht verschwindet (Unterscheidung der Färbung, die Eisenoxydsalze in essigsauren und mekonsauren Salzen hervorrufen). Durch diese sehr empfind-

liche Reaction lässt sich die geringste Menge von Schwefelcyanmetallen einerseits, und von Eisenoxyd andererseits mit grosser Schärfe erkennen. Die sulfocyansauren Salze sind nicht giftig.

Sulfocyansaures Kalium. Rhodankalium: CN(SK). Wasserhelle, lange gestreifte Säulen, bei gelindem Erhitzen zu einer wasserhellen Flüssigkeit schmelzend. Das Salz ist in Wasser ausserordentlich leicht löslich und zerfliesst an der Luft. Man erhält es durch Erhitzen eines Gemenges von Blutlaugensalz (Ferrocyankalium), kohlensaurem Kalium und Schwefel, und Auskochen der geschmolzenen Masse mit Weingeist. Rhodankalium.

Es wird als Reagens auf Eisenoxydsalze gebraucht.

Sulfocyansaures Natrium. Rhodannatrium: CN(SNa). Sehr zerfliessliche, rhombische, farblose Tafeln, in Wasser und Weingeist leicht löslich. Die Darstellung dieses Salzes ist der des Kaliumsalzes analog. Es kömmt im Speichel vor und es rührt davon die blutrothe Färbung her, die der Speichel auf Zusatz neutraler Eisenoxydlösungen annimmt. Rhodannatrium ist im Speichel enthalten.

Sulfocyansaures Ammonium. Rhodanammonium: $CN(SNH_4)$. Farblose, zerfliessliche Krystallblätter. Man erhält die Verbindung durch Vermischen von Blausäure mit gelbem (mit Schwefel gesättigtem) Schwefelammonium und vorsichtiges Verdunsten. Auf dieser Bildung des Sulfocyanammoniums beruht eine der empfindlichsten Reactionen auf Blausäure (vergl. S. 381). Auch durch Zersetzung von Sulfocyankupfer mit Schwefelammonium kann man Sulfocyanammonium erhalten. Die Sulfocyanmetalle der schweren Metalle sind wenig lösliche, oder unlösliche Niederschläge. Rhodanammonium.

Von letzteren erwähnen wir besonders:

Sulfocyansaures Quecksilber. Rhodanquecksilber: $(CNS)_2Hg''$, entsteht auf Zusatz einer Lösung von Rhodankalium zu einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, als ein amorpher grauweisser, in Wasser unlöslicher schwerer Niederschlag. Verbrennt getrocknet beim Erhitzen unter bedeutendem Aufblähen, und dient unter dem Namen Pharaoschlangen als sehr verwerfliches Spielzeug (wegen der sehr giftigen Quecksilberdämpfe, die es bei seiner Verbrennung entwickelt). Rhodanquecksilber.

Aether der Sulfocyansäure. Es sind zwei Parallelreihen isomerer Verbindungen darstellbar, welche als die Aether zweier Sulfocyansäuren angesehen werden können, deren Structur in demselben Sinne verschieden ist, wie jene der Cyansäure in den beiden Cyansäureäthern (vergl. S. 390). Die Structurformeln dieser beiden Sulfocyansäuren wären demnach: Isomerien der Sulfocyansäureäther.

$$\text{I.}\quad C^{IV}\begin{cases}N'''\\SH\end{cases} \quad\text{und}\quad \text{II.}\quad C^{IV}\begin{cases}S''\\N'''H\end{cases}$$

Eigentliche Sulfocyansäure Iso-Sulfocyansäure

Indem der Wasserstoff des Schwefelwasserstoffrestes durch Alkoholradicale in der ersten, und jener des Ammoniakrestes in der zweiten Säure vertreten wird, entstehen beide Reihen von Aethern, von denen die der eigentlichen Sulfocyansäure als Sulfocyansäureäther, die der zweiten Säure entsprechenden dagegen als „Senföle" gemeinhin bezeichnet werden, da das ätherische Senföl in diese Classe von Aethern gehört.

Bildungs- und Umsetzungsweisen beider Reihen zeigen wesentliche Verschiedenheiten, und ebenso die physikalischen Eigenschaften.

Sulfocyansäureäther.

I. Eigentliche Sulfocyansäureäther.

Man erhält diese Aether bei der Destillation der concentrirten Lösungen von sulfocyansaurem Kalium mit ätherschwefelsauren Salzen als unzersetzt siedende lauchartig riechende in Wasser unlösliche Flüssigkeiten.

Ihre charakteristischen Umsetzungen sind nachstehende:

1. Wasserstoff *in statu nascendi* verwandelt sie in Blausäure und Mercaptane:

$$CNSC_2H_5 + 2H = CNH + C_2H_5SH$$

Sulfocyansaures Aethyl — Blausäure — Aethylmercaptan

2. Wasser wirkt auf die eigentlichen Sulfocyansäureäther nur schwierig ein, Salzsäure verwandelt sie in die Sulfide der Alkoholradicale, Chlorammonium, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff.

Von den eigentlichen Sulfocyansäureäthern führen wir besonders an:

Sulfocyansäure-Methyläther.

Sulfocyansäure-Methyläther: $CNSCH_3$. Durch Destillation von sulfocyansaurem und methylschwefelsaurem Kalium dargestellt, bei 133° siedende, farblose, lauchartig riechende Flüssigkeit von 1·0879 specif. Gew. bei 0°.

Sulfocyansäure-Aethyläther.

Sulfocyansäure-Aethyläther: $CNSC_2H_5$, in analoger Weise dargestellt, farbloses bei 146° siedendes, in Wasser unlösliches Liquidum von 1·020 specif. Gew. bei + 16°. Zersetzt sich bei der Behandlung mit einer alkoholischen Lösung von Schwefelkalium in sulfocyansaures Kalium und Aethylsulfid.

Sulfocyansäure-Aethylenäther.

Sulfocyansäureäthylenäther: $(CNS)_2C_2H_4''$, entsteht beim Erwärmen von Aethylenchlorid mit einer alkoholischen Lösung von sulfocyansaurem Kalium. Krystallisirt aus siedendem Wasser in sternförmig gruppirten Nadeln, aus alkoholischen Lösungen in rhombischen Tafeln. Schmilzt bei 90° und zersetzt sich stärker erhitzt. Mit Jodphosphor und Wasser behandelt, liefert es Rhodanäthylsulfinjodür, $C_3H_6S_2NJ$.

Senföle.

II. Senföle (Isosulfocyansäureäther).

Diese, welche als Imidverbindungen des Radicales Sulfocarbonyl: CS'' aufzufassen sind und in denen das Alkoholradical nicht Wasserstoff des Schwefelwasserstoff-, sondern Wasserstoff des Ammoniakrestes ersetzt, haben als Ausgangspunkt ihrer Darstellung in der That eine Sulfocarbonylverbindung, nämlich die Sulfocarbaminsäure, $CS''\begin{cases}NH_2\\SH\end{cases}$, das Product der Einwirkung von Ammoniak auf Schwefelkohlenstoff. Behandelt man Schwefelkohlenstoff statt mit Ammoniak mit Aminbasen (Methylamin, Aethylamin etc.), so erhält man das entsprechende Aminbasensalz der Methyl-, Aethyl- etc. Sulfocarbaminsäure; z. B.:

Bildungsweisen.

$$2\left(\begin{matrix}C_2H_5'\\H\\H\end{matrix}\right\}N\Bigg) + CS_2 = CS''\begin{cases}NHC_2H_5\\SH\end{cases}, NH_2C_2H_5$$

Aethylamin — Aethylsulfocarbaminsaures Aethylamin

Wird die Lösung des Aminbasensalzes der Methyl-Aethyl- etc. Sulfocarbaminsäure mit salpetersaurem Silberoxyd, oder mit Quecksilberchlorid

zersetzt, so fällt das Silber- oder Quecksilbersalz der entsprechenden Sulfocarbaminsäure heraus; werden diese letzteren endlich bei Gegenwart eines Ueberschusses des Metallsalzes mit Wasser der Destillation unterworfen, so zerfallen sie in Metallhydrosulfide und Senföle; z. B.:

$$CS''\begin{cases}NHC_2H_5\\SAg\end{cases} = C^{IV}\begin{cases}S''\\NC_2H_5\end{cases} + \left.\begin{matrix}Ag\\H\end{matrix}\right\}S$$

Aethylsulfocarbaminsaures Silber — Aethylsenföl — Silberhydrosulfid

Noch bequemer erhält man die Senföle, wenn man in die alkoholische Lösung des sulfocarbaminsauren Aminbasensalzes eine starke alkoholische Jodlösung giesst. Augenblicklich entfärbt sich die Lösung unter Ausscheidung von Schwefel; sobald sich durch Stärke freies Jod nachweisen lässt, wird die Flüssigkeit destillirt und das Destillat mit Wasser versetzt, wobei das Senföl herausfällt. Die Reaction erfolgt in diesem Falle beim äthylsulfocarbaminsauren Aethylamin nach folgender Gleichung:

$$CS''\begin{cases}NHC_2H_5\\SH\end{cases}, NH_2C_2H_5 + 2J = C^{IV}\begin{cases}S''\\NC_2H_5\end{cases}$$

Aethylsulfocarbaminsaures Aethylamin — Aethylsenföl

$$+ NH_2C_2H_5, HJ + HJ + S$$

Jodwasserstoffsaures Aethylamin

Eigenschaften und Umsetzungen.

Die Senföle sind durchdringend riechende, die Augen zu Thränen reizende, blasenziehende und hautröthende, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeiten, unzersetzt flüchtig und von durchschnittlich niedrigeren Siedepunkten, wie jene der isomeren Sulfocyansäureäther.

1. Mit Wasserstoff *in statu nascendi* zerfallen sie in die betreffende Aminbase und einen Sulfaldehyd; z. B.:

$$C^{IV}\begin{cases}S''\\NC_2H_5\end{cases} + 4H = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N + CH_2S$$

Aethylsenföl — Aethylamin — Formosulfaldehyd

2. Wasser, oder auch wohl Chlorwasserstoffsäure wirkt auf die Senföle in der Art ein, dass sie in die betreffende Aminbase, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff zerfallen. So liefert bei dieser Behandlung Allylsenföl: Allylamin, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff; Aethylsenföl: Aethylamin, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff.

3. Bei der Einwirkung von Alkohol auf die Senföle entstehen sogenannte halbgeschwefelte Urethane (s. w. u.); z. B.:

$$C^{IV}\begin{cases}S''\\NC_2H_5\end{cases} + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O = CS''\begin{cases}NHC_2H_5\\OC_2H_5\end{cases}$$

Aethylsenföl — Aethylalkohol — Halbgeschwefeltes Aethylurethan

Von den Senfölen heben wir nachstehende heraus:

Methyl-, Aethyl-, Butyl- und Amylsenföl.

Methylsenföl: $CSNCH_3$, bei + 34° schmelzende krystallinische Masse, siedet bei 119° und riecht stark nach Meerrettig.

Aethylsenföl: $CSNC_2H_5$, farblose Flüssigkeit von sehr stechendem, zu Thränen reizendem Geruch. Specif. Gew. 1·019 bei 0°. Siedet bei 133°. Bewirkt auf die Haut gebracht Röthung und brennenden Schmerz. Seine Zersetzungen sind bereits oben angegeben.

Butylsenföl: $CSNC_4H_9$, bei 159 bis 160° siedende Flüssigkeit, ist ein Bestandtheil des Löffelkrautöls (von *Cochlearia* off.).

Amylsenföl: $CSNC_5H_{11}$, bei 183 bis 184° siedende Flüssigkeit.

Von praktischem Interesse ist das

Allylsenföl (Aetherisches Senföl), $C_4H_5NS = C^{IV}\begin{cases}S''\\NC_3H_5\end{cases}$.

Allylsenföl.

Farblose, allmählich sich gelb färbende Flüssigkeit von äusserst heftigem, die Schleimhäute angreifendem Geruch, brennendem Geschmack und 1·01 specif. Gew. Es zieht auf der Haut Blasen, siedet bei 148° C. und ist in Wasser kaum, wohl aber in Alkohol und Aether löslich. In der Wärme löst es Schwefel und Phosphor auf.

Das Allylsenföl liefert mehrere interessante Derivate. So vereinigt es sich direct mit saurem schwefligsaurem Kalium; mit Ammoniak zu einer schwefelhaltigen organischen Base: dem Thiosinnamin: $C_4H_8N_2S$ (s. w. u.). Durch Wasserstoff *in statu nascendi* geht es in Allylamin und Methylsulfaldehyd über. Durch Alkalien und Bleioxyd wird es in Diallylcarbamid (Sinapolin): $C_7H_{12}N_2O$, Schwefelmetall und kohlensaures Salz verwandelt:

$$\underset{\text{Senföl}}{2(C_4H_5NS)} + 3Pb''O + H_2O = \underset{\text{Sinapolin}}{C_7H_{12}N_2O} + Pb''CO_3 + 2Pb''S$$

Lässt sich in Knoblauchöl verwandeln,

Wird es mit Schwefelkalium destillirt, so bildet sich Allylsulfür: (Knoblauchöl) und sulfocyansaures Kalium:

$$\underset{\text{Senföl}}{2(C_4H_5NS)} + K_2S = \underset{\text{Knoblauchöl}}{C_6H_{10}S} + \underset{\text{Sulfocyansaures Kalium}}{2(CNSK)}$$

bildet sich durch Gährung des myronsauren Kaliums.

Vorkommen, Bildung und Darstellung. Das ätherische Senföl führt seinen Namen daher, weil es durch Destillation der zerstossenen Samen des schwarzen Senfs (*Sinapis nigra*) mit Wasser gewonnen wird und jene allgemeinen Eigenschaften zeigt, die den sogenannten ätherischen Oelen zukommen. Allein es ist in den Senfsamen nicht schon fertig gebildet enthalten, sondern entsteht erst bei der Digestion derselben mit Wasser, durch Gährung des myronsauren Kaliums (s. weiter unten), unter der Einwirkung eines in den Senfsamen vorkommenden Fermentes: des Myrosins. Das myronsaure Kalium, welches die Elemente des Senföls, des Traubenzuckers und des sauren schwefelsauren Kaliums enthält, zerfällt dabei in diese Verbindungen:

$$\underset{\text{Myronsaures Kalium}}{C_{10}H_{18}KNO_{10}S_2} = \underset{\text{Senföl}}{C_4H_5NS} + \underset{\text{Zucker}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Saures schwefelsaures Kalium}}{KHSO_4}$$

Daher rührt es, dass die Senfsamen vollkommen geruchlos sind, während der Geruch nach Senföl auftritt, wenn die Samen mit Wasser verrieben werden, und dass dieser Geruch mit der Dauer der Einwirkung des Wassers bis zu einer gewissen Gränze zunimmt; daher rührt es ferner, dass man kein Senföl erhält, wenn man sogleich nach dem Uebergiessen der Samen mit Wasser destillirt, wohl aber, wenn man das Wasser einige Zeit einwirken lässt. Auch einige andere Cruciferen geben bei der Destillation mit Wasser Senföl.

Das Senföl kann aber auch künstlich dargestellt werden, und zwar in zweifacher Weise: Künstliche Darstellung des Senföls.

Man erhält Senföl, wenn man Allyljodid mit sulfocyansaurem Kalium (in alkoholischer Lösung) destillirt:

$$\underset{\text{Allyljodid}}{C_3H_5J} + \underset{\text{Sulfocyansaures Kalium}}{CNSK} = \underset{\text{Senföl}}{CSNC_3H_5} + KJ$$

Bei dieser Reaction bildet sich jedenfalls zuerst sulfocyansaures Allyl, welches sich in das isomere Senföl umlagert.

Senföl bildet sich auch bei der Einwirkung von Allyljodid auf sulfocyansaures Silber.

Das Senföl wird gewöhnlich aus den Senfsamen bereitet, indem man dieselben zuerst durch Pressen von fettem Oel befreit, dann den Presskuchen mit Wasser befeuchtet einige Zeit stehen lässt, und hierauf mit Wasser destillirt. Das mit dem Wasser übergehende Oel wird durch Chlorcalcium entwässert und für sich rectificirt. Bereitung aus den Senfsamen.

Das ätherische Senföl wird in der Medicin als blasenziehendes und hautröthendes Mittel angewendet; zu letzterem Zwecke benutzt man aber auch den sogenannten Senfteig: *Sinapismus*: mit warmem Wasser zu einem Brei angerührten gepulverten Senfsamen, der ebenfalls der Entwickelung von Senföl seine Wirkung verdankt. Auch die als Gewürz zu culinarischen Zwecken bereiteten Tafelsenfe verdanken ihre Eigenschaften zum Theile dem ätherischen Senföle. Wird in der Medicin als blasenziehendes und hautröthendes Mittel angewendet. Senfteig, Sinapismus.

Cyansulfid: $C_2N_2S = \left.\begin{matrix}CN'\\CN'\end{matrix}\right\}S.$

Gewissermaassen das Anhydrid der Sulfocyansäure, durch Behandlung von Jodcyan mit sulfocyansaurem Silber erhalten, stellt wasserhelle, rhombische, durchdringend riechende Tafeln dar, welche bei + 30 bis + 40° bereits sublimiren, bei + 65° schmelzen und sich in höherer Temperatur zersetzen; löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Leicht zersetzbar. Cyansulfid.

Amidoderivate des Cyans.

Cyanamid: $CH_2N_2 = C\left\{\begin{matrix}N\\NH_2\end{matrix}\right.$,

bildet sich bei der Einwirkung von Chlorcyan auf trockenes Ammoniakgas, sowie bei der Einwirkung von Kohlensäure auf Natriumamid. Farb- Cyanamid.

lose, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Krystalle. Durch Zusatz von etwas Salpetersäure zu seiner Lösung verwandelt es sich unter Wasseraufnahme in Harnstoff: $CH_2N_2 + H_2O = CH_4N_2O$.

Dicyandiamid: $C_2H_4N_4 = C_2\begin{cases}N_2\\(NH_2)_2\end{cases}$.

Dicyandiamid.

Die Neigung des Cyans sich in seinen Verbindungen zu polymerisiren, macht sich auch bei seinen Amiden geltend. So geht das Cyanamid beim Aufbewahren durch freiwillige Umwandlung, rascher noch, wenn seine wässerige Lösung eingedampft wird, in diese bimolekulare Verbindung über. Dünne rhombische Tafeln, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether wenig löslich, bei 205° schmelzend und sich in höherer Temperatur zersetzend. Mit Barytwasser gekocht, liefert es neben Cyansäure und Cyanamid das Baryumsalz der:

Dicyanamidosäure: $C_2H_3N_3O$, eine krystallisirbare einbasische Säure, deren Kaliumsalz man auch durch directe Vereinigung von Cyanamid und cyansaurem Kalium erhält.

Werden Lösungen von Dicyandiamid in verdünnten Säuren verdunstet, so verwandelt es sich in:

Dicyandiamin: $C_2H_6N_4O$, eine starke Salzbase von alkalischer Reaction, leicht löslich in Wasser, schwierig in Alkohol.

Cyanuramid (Melamin): $C_3H_6N_6 = C_3\begin{cases}N_3\\(NH_2)_3\end{cases}$.

Cyanuramid.

Erhitzt man Cyanamid auf 150°, so geht es unter heftiger Reaction in diese trimolekulare Verbindung über. Grosse, glänzende, rhombische Octaëder, in kaltem Wasser wenig, in heissem leichter löslich, in Alkohol und Aether unlöslich. Verbindet sich mit Säuren zu salzähnlichen Verbindungen, geht aber beim Kochen mit Salzsäure in Ammelin, $C_3H_5N_5O$, über, ein weisses in Wasser unlösliches Pulver, welches mit Salpetersäure ein gut krystallisirendes Salz liefert.

An die eigentlichen Cyanverbindungen reihen wir noch zwei Säuren an, welche zu ihnen jedenfalls in sehr naher Beziehung stehen. Ihre nähere Constitution ist nicht bekannt.

Knallsäure.

Knallsäure: $C_2H_2N_2O_2$. Diese der wenig gekannten Dicyansäure isomere Säure kennt man im freien Zustande nicht, sondern nur in ihren Salzen, den knallsauren Salzen, welche 1 oder 2 At. Metall enthalten, sonach die allgemeine Formel $C_2HMN_2O_2$ oder $C_2M_2N_2O_2$ besitzen. Die Knallsäure ist demnach eine zweibasische Säure. Ueber ihre Constitution ist man noch zu keiner Einigung gelangt; sicher ist nur, dass in den knallsauren Salzen nur ein Theil des Stickstoffs als Cyan enthalten ist, während der andere als NO_2 d. h. als Nitroyl darin angenommen werden muss. Sie sind also Cyan enthaltende Nitrokörper.

Man erhält die knallsauren Salze durch Einwirkung von Salpetersäure auf Alkohol bei Gegenwart eines Silber- oder Quecksilbersalzes. Die knallsauren Salze explodiren durch Stoss, Erhitzen oder durch blosse Berührung mit Schwefelsäure mit grosser Heftigkeit. Schwefelammonium zersetzt sie in Harnstoff und in Sulfocyansäure. Mit Chlorgas geben sie Chlorcyan und Chlorpikrin: $C(NO_2)Cl_3$.

Die wichtigeren knallsauren Salze sind folgende:

Knallsaures Quecksilber, Knallquecksilber: $C_2Hg''N_2O_2$. Weisse, seideglänzende Nadeln, in kaltem Wasser wenig, in heissem leichter löslich. Verpufft durch Stoss und Schlag mit röthlichem Licht und grosser Gewalt, ebenso durch Erwärmen, den elektrischen Funken, oder Benetzen mit concentrirter Schwefelsäure. Wird erhalten, indem man Quecksilber mit concentrirter Salpetersäure und Alkohol behandelt, wobei sehr heftige Einwirkung stattfindet, und sich das Knallquecksilber ausscheidet, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird. Knallquecksilber

Das Knallquecksilber mit $^1/_8$ Salpeter gemengt dient zur Füllung der Zündhütchen für Percussionsgewehre. dient zur Füllung der Zündhütchen.

Knallsaures Silber, Knallsilber: $C_2Ag_2N_2O_2$. Weisse Nadeln, der obigen Verbindung auch in den Löslichkeitsverhältnissen gleichend. Kann bis 100° C. erhitzt werden, in höherer Temperatur aber, so auch selbst durch den schwächsten Stoss verpufft es mit grosser Gewalt, sogar unter Wasser. Es ist giftig. Es wird in analoger Weise dargestellt wie das Knallquecksilber. Auch durch Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von salpetersaurem Silber wird Knallsilber erhalten. Knallsilber.

Fulminursäure. Isocyanursäure: $C_3H_3N_3O_3$. Diese Säure, welche mit der Cyanursäure isomer, deren rationelle Formel aber noch nicht ermittelt ist, bildet sich, wenn man knallsaures Quecksilberoxyd mit Chloralkalien kocht. Es scheidet sich dabei Quecksilberoxyd ab, und die filtrirte Lösung enthält nun Quecksilberchlorid und fulminursaures Alkali. Die Fulminursäure, aus dem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff abgeschieden, stellt nach dem Abdampfen ihrer Lösung eine feste gelbliche Masse dar, die beim Erhitzen schwach verpufft. Sie ist in Wasser leicht löslich und zeigt in wässeriger Lösung deutlich sauren Geschmack. Fulminursäure.

Sie ist eine einbasische Säure und bildet mit Metalloxyden Salze, die beim Erhitzen gleich der Säure schwach verpuffen.

Das fulminursaure Kalium: $C_3H_2KN_3O_3$, bildet lange Säulen von starkem Glanz und Lichtbrechungsvermögen, die in heissem Wasser leicht löslich sind, und beim Erhitzen unter schwacher Feuererscheinung verglimmen. Fulminursaures Kali.

Das fulminursaure Ammonium: $C_3H_2(NH_4)N_3O_3$, stellt ebenfalls Krystalle von ausserordentlicher Schönheit dar, die dem klinorhombischen Systeme angehören. Sie haben ein hohes Lichtbrechungs- und Zerstreuungsvermögen und doppelte Strahlenbrechung. Fulminursaures Ammoniak.

Bei der Behandlung mit Salpeter-Schwefelsäure liefert die Fulminursäure Trinitroacetonitril: $C_2(NO_2)_3N$.

Metallocyanverbindungen.

Die Cyanalkalimetalle zeigen gegen gewisse Metalle, wie namentlich Eisen, Kobalt und Platin, ein eigenthümliches Verhalten. Sie vereinigen sich damit nämlich zu Verbindungen, in welchen die genannten Metalle durch die gewöhnlichen Reagentien nicht mehr nachgewiesen werden können. Man nimmt daher in diesen Verbindungen Radicale an, die Cyan und Eisen, Cyan und Kobalt, Cyan und Platin in eigenthümlicher, innigerer Verbindung enthalten. Doch ist die Structur dieser merkwürdigen Verbindungen noch nicht völlig klar.

Ferrocyanverbindungen.

Radical Ferrocyan: $C_6N_6Fe^{IV}$. **Symbol:** Cfy.

Der Ausgangspunkt für alle übrigen Verbindungen dieses vierwerthigen Radicals ist das Blutlaugensalz.

Ferrocyankalium.

Ferrocyankalium. Gelbes Blutlaugensalz: $(C_6N_6Fe)K_4 + 3H_2O$ oder $Cfy\,K_4 + 3H_2O$. Wenn man thierische stickstoffhaltige Kohle (z. B. Blutkohle) mit Potasche und Eisenfeile verschmilzt (am besten in eisernen Tiegeln), so entsteht Cyankalium und Schwefeleisen, dessen Schwefel von den schwefelsauren Salzen der Potasche stammt. Beim Auslaugen der Schmelze mit Wasser setzt sich das Cyankalium mit dem Schwefeleisen in Ferrocyankalium und Schwefelkalium um, und beim Eindampfen krystallisirt ersteres Salz aus:

$$6(KCN) + FeS = (C_6N_6Fe)K_4 + K_2S.$$

Das Salz stellt grosse, meist wohlausgebildete, blass citronengelbe, weiche, glänzende Krystalle des tetragonalen Systems dar, welche einen bitteren Geschmack besitzen und in Wasser, nicht aber in Alkohol löslich sind. Beim Erwärmen verlieren dieselben leicht ihr Krystallwasser; bei stärkerem Erhitzen schmilzt das Blutlaugensalz und zersetzt sich in Cyankalium, Kohlenstoffeisen und Stickstoffgas. Es ist als solches nicht giftig. Verdünnte Säuren aber entwickeln daraus Blausäure. Hierauf beruht die Darstellung der verdünnten Blausäure (vergl. S. 380). Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Blutlaugensalz erhält man übrigens nicht alles Cyan als Blausäure, sondern es bleibt ein Theil desselben in der Verbindung: $2(KCN)Fe_2C_2N_4$, welche von verdünnter Schwefelsäure nicht angegriffen wird, im Rückstande. Der Vorgang wird durch nachstehende Formelgleichung ausgedrückt:

$$\underbrace{2(C_6N_6FeK_4)}_{\text{Ferrocyankalium}} + 3(H_2SO_4) = \underbrace{6(HCN)}_{\text{Blausäure}} + 3(K_2SO_4) + \underbrace{2(KCN)Fe_2C_4N_4}_{\text{Unbenannte Verbindung}}$$

Erhitzt man das Blutlaugensalz mit concentrirter Schwefelsäure, so entwickelt sich reines Kohlenoxydgas:

$$C_6N_6FeK_4 + 6H_2O + 6(H_2SO_4) = FeSO_4 + 2(K_2SO_4) + 3[(NH_4)_2SO_4] + 6CO.$$

Mit Schwefel geschmolzen geht es in sulfocyansaures Kalium über; durch Chlor wird es in Ferridcyankalium, durch Salpetersäure in Nitroferridcyankalium verwandelt.

Ferrocyankalium ist der Ausgangspunkt für die Darstellung der meisten übrigen Ferrocyanide. Seine wässerige Lösung giebt mit den Salzen der schweren Metalloxyde häufig charakteristisch gefärbte Niederschläge und wird deshalb als **Reagens** für mehrere Metalloxyde, wie Eisen- und Kupferoxyd, vielfach benutzt.

Darstellung und Bildung. Ausser der Eingangs erwähnten Methode erhält man auch Blutlaugensalz, wenn man Lösungen von Cyankalium und Eisenvitriol zur Krystallisation bringt, oder wenn man Cyankaliumlösung mit Eisenfeile sieden lässt, wobei sich das Metall unter Wasserstoffentwickelung auflöst. Auch durch Kochen von Berlinerblau mit Kalilauge kann es im Kleinen dargestellt werden.

Methode, den Stickstoffgehalt organischer Substanzen zu erkennen. Auf der Bildung des Ferrocyankaliums beim Digeriren von Eisenoxydullösungen mit Cyankalium beruht eine Methode der Entdeckung der Blausäure (vergl. S. 381), und eine solche zur Erkennung des Stickstoffs in organischen Verbindungen. Man erhitzt nämlich zur Ermittelung des letzteren die Substanz mit einem Stückchen Kalium, laugt den Rückstand mit Wasser aus, digerirt das Filtrat mit einer etwas eisenoxydhaltigen Eisenvitriollösung und fügt Salzsäure im Ueberschuss hinzu. War Stickstoff vorhanden, so bildet sich ein blauer Niederschlag von Ferrocyaneisen (vergl. S. 59).

Anwendungen. Das Blutlaugensalz findet verschiedene Anwendungen. Man benutzt es zur Darstellung des rothen Blutlaugensalzes, des Berlinerblaues, des Cyankaliums, der officinellen Blausäure, als Reagens auf Eisen- und Kupfersalze, in der Färberei und Zeugdruckerei, und zum Stählen des Eisens.

Durch Fällung eines Zinkoxydsalzes mit Ferrocyankalium erhält man:

Ferrocyanzink. **Ferrocyanzink:** $(C_6N_6Fe)Zn_2'' + 3H_2O$, als weissen amorphen Niederschlag. Durch Fällung eines Nickeloxydulsalzes **Ferrocyannickel** $(C_6N_6Fe)Ni_2''$ als grünlich-weissen Niederschlag; durch Fällung eines Kupferoxydsalzes **Ferrocyankupfer** $(C_6N_6Fe)Cu_2''$ als dunkelpurpurrothen Niederschlag. Er ist für Kupfersalze sehr charakteristisch. Durch Fällung eines Eisenoxydsalzes, oder des Eisenchlorids:

Ferrocyaneisen. Berlinerblau. **Ferrocyaneisen. Berlinerblau:** $(C_6N_6Fe)_3Fe_4''$. Diese auch technisch wichtige Verbindung bildet sich, wenn man die Auflösungen von Eisenoxydsalzen und Ferrocyankalium vermischt, in Gestalt eines schön dunkelblauen Niederschlags, der getrocknet eine dunkelblaue Masse von kupferrothem Striche darstellt. Ist unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren. Von Oxalsäure und von weinsaurem Ammoniak wird es gelöst (blaue Dinte). Beim Kochen mit Kalilauge liefert es Ferrocyankalium unter Abscheidung von Eisenoxydhydrat. In höherer Temperatur wird es ebenfalls zersetzt. Wird fabrikmässig dargestellt und als blaue Farbe

(ziemlich unrein) in den Handel gebracht, und namentlich in der Oelmalerei und Färberei verwendet.

Wichtige Reaction auf Eisenoxydsalze und Theorie derselben.

Diese Verbindung erzeugt sich aus Eisenoxyd- und Ferrocyankaliumlösungen auch noch bei ausserordentlicher Verdünnung derselben, und es ist deshalb ihre Entstehung eine der empfindlichsten Reactionen auf Eisenoxydsalze. Den dabei stattfindenden Vorgang versinnlicht die Formelgleichung:

$$3(C_6N_6FeK_4) + 2(Fe_2'''Cl_6) = 12\,KCl + (C_6N_6Fe)_3Fe_4''$$

3 Mol. Ferrocyankalium — 2 Mol. Eisenchlorid — 12 Mol. Chlorkalium — Berlinerblau

Vermischt man Eisenoxydulauflösungen mit Ferrocyankaliumlösung, so erhält man einen weissen, an der Luft blau werdenden Niederschlag.

Es sind auch mehrere gemischte Ferrocyanmetalle dargestellt, in welchen ein Theil des Kaliums durch andere Metalle, Ammonium, Natrium, Barium, Magnesium ersetzt ist.

Behandelt man Ferrocyankalium mit rauchender Salzsäure, so erhält man:

Ferrocyanwasserstoff.

Ferrocyanwasserstoffsäure: $(C_6N_6Fe)H_4$. Feine weisse Blättchen, leicht löslich in Wasser, aus der Lösung durch Aether fällbar, an der Luft unter Blaufärbung sich rasch zersetzend. Ihre Lösungen schmecken und reagiren stark sauer und zersetzen sich ebenfalls beim Kochen, wobei sich Blausäure entwickelt und ein weisser Niederschlag absetzt. Mit den meisten Basen setzt sie sich sofort in Ferrocyanmetalle und Wasser um.

Ferridcyanverbindungen.

Leitet man Chlorgas in die Auflösung des Ferrocyankaliums, so werden zwei Molekülen dieses Salzes zwei Atome Kalium als Chlorkalium entzogen. Die Flüssigkeit nimmt eine braungrüne Farbe an, und setzt beim Abdampfen grosse morgenrothe Krystalle nachstehender Verbindung ab:

Ferridcyankalium.

Ferridcyankalium. Rothes Blutlaugensalz: $(C_{12}N_{12}Fe_2)K_6$. Die Bildung dieses Salzes erfolgt nach der Formelgleichung:

$$2(C_6N_6FeK_4) + 2\,Cl = 2\,KCl + C_{12}N_{12}Fe_2K_6$$

2 Mol. Ferrocyankalium — Ferridcyankalium

Indem demnach 2 Mol. Ferrocyankalium 2 Atome Kalium entzogen werden, entsteht eine Verbindung des sechswerthigen hypothetischen Radicals Ferridcyan, $C_{12}N_{12}Fe_2$ (Symbol Cfdy), welches durch Verankerung zweier Moleküle Ferrocyan (C_6N_6Fe — C_6N_6Fe) mittelst zweier Affinitäten gebildet wird.

Sehr schöne, grosse, morgenrothe, stark glänzende, monokline Krystalle, die sich in Wasser mit blaugrüner Farbe lösen, in Alkohol aber unlöslich sind. So wie Ferrocyankalium giebt auch Ferridcyankalium mit Metallsalzen Niederschläge von Ferridcyaniden, in welchen die 6 At. Kalium durch andere Metalle ersetzt sind, von zuweilen charakteristi-

scher Färbung, weshalb auch das Ferridcyankalium als Reagens eine ausgedehnte Anwendung findet.

Die Ferridcyanmetalle unterscheiden sich von den Ferrocyanmetallen hauptsächlich dadurch, dass ihre Auflösungen mit Eisenoxydsalzen keinen Niederschlag, mit Eisenoxydulauflösungen dagegen sogleich eine blaue Fällung geben. Die löslichen haben eine rothe oder rothbraune Farbe.

Besondere Erwähnung verdient:

Ferridcyaneisen. Turnbull's Blau: $(C_{12}N_{12}Fe_2)Fe_3''$. Tiefblauer Niederschlag, der beim Vermischen der Lösungen eines Eisenoxydulsalzes und von Ferridcyankalium entsteht. Getrocknet, schön dunkelblaue Masse mit einem Stich ins Kupferrothe. Ist dem Berlinerblau sehr ähnlich und wird unter diesem Namen, oder als Turnbull's Blau in den Handel gebracht. Ferridcyaneisen.

Durch die Fällung der Eisenoxydullösungen durch Ferridcyankalium wird letzteres zu einem wichtigen Reagens für Eisenoxydulsalze. Die Bildung des Niederschlages erfolgt nach der Formelgleichung:

$$(C_{12}N_{12}Fe_2)K_6 + 3(Fe''SO_4) = 3(K_2SO_4) + (C_{12}N_{12}Fe_2)Fe_3''$$

Ferridcyankalium — Ferridcyaneisen

Behandelt man Ferridcyanblei mit verdünnter Schwefelsäure, so erhält man:

Ferridcyanwasserstoffsäure: $(C_{12}N_{12}Fe_2)H_6$, in Gestalt bräunlicher Nadeln von herb-saurem Geschmack, die ausserordentlich leicht zersetzbar sind. Ist in alkalischer Lösung ein sehr kräftiges Oxydationsmittel. Diese Wirkung erläutert das Verhalten derselben gegen Bleioxyd bei Gegenwart von Kali, wodurch sie natürlich nicht mehr als freie Ferridcyanwasserstoffsäure, sondern als Ferridcyankalium wirksam erscheint: Ferridcyanwasserstoff.

$$(C_{12}N_{12}Fe_2)K_6 + K_2O + PbO = 2(C_6N_6FeK_4) + PbO_2$$

Ferridcyankalium — 2 Mol. Ferrocyankalium

Die Wirkung besteht demnach darin, dass das Kalium des Kalis sich mit 1 Mol. Ferridcyankalium zu 2 Mol. Ferrocyankalium umsetzt, während der aus dem Kali freigewordene Sauerstoff sich auf das Bleioxyd überträgt und selbes in Bleisuperoxyd verwandelt.

Platincyanverbindungen.

Bei der Einwirkung von Cyankalium, Cyanmagnesium und Cyanbaryum auf Platin erhält man eine Reihe eminent krystallisationsfähiger, durch prachtvolle Farben ausgezeichneter interessanter Verbindungen, welche man als Platinocyanmetalle bezeichnet, und in denen man das zweiwerthige Radical C_4N_4Pt*) annehmen kann. Allein einfacher

*) $Pt'' = 197{\cdot}4$ (zweiwerthig).

erscheint es, sie als Doppelcyanide aufzufassen, obgleich gegen diese Auffassung der Umstand geltend gemacht werden kann, dass sich in ihnen das Platin, so wie in den Ferro- und Ferridcyanverbindungen das Eisen, ohne Zersetzung der Verbindung nicht nachweisen lässt.

Platinocyankalium.

Platinocyankalium: $(C_4N_4Pt)K_2 + 3H_2O$ oder $Pt''(CN)_2, 2KCN + 3H_2O$. Leicht lösliche lange Nadeln, oder stärkere rhombische Säulen von blassgelber Farbe bei durchfallendem und quer auf die Säulenaxe fallendem Lichte, in der Richtung der Säulenaxe aber das Licht lebhaft himmelblau reflectirend.

Diese Verbindung bildet sich beim Schmelzen von Cyankalium mit Platinschwamm, sowie beim Auflösen von Platinchlorür in Cyankalium. Sie ist der Ausgangspunkt für die Darstellung vieler anderer Platincyanide.

Platinocyanmagnesium.

Platinocyanmagnesium: $(C_4N_4Pt)Mg'' + 7H_2O$ oder $Pt''(CN)_2, Mg''(CN)_2 + 7H_2O$. Dieses Salz in quadratischen, häufig rosettenförmig gruppirten Prismen krystallisirend, bietet ein prachtvolles Farbenspiel dar. Es zeigt nämlich die mannigfachsten Nuancen von Karminroth im durchfallenden, sowie lebhaft grüne und blaue metallisch glänzende Farben im zurückgeworfenen Lichte. Seine wässerige Lösung aber ist beinahe farblos.

Platinocyanbaryum.

Das **Baryumsalz:** $Pt''(CN)_2, Ba''(CN)_2 + 4H_2O$, in rhombischen Prismen krystallisirend, hat eine gelbe Körperfarbe und reflectirt in gewissen Richtungen das Licht mit schön blauer und zeisiggrüner Farbe. Es ist in kaltem Wasser etwas schwierig, in kochendem leicht löslich.

Durch Zerlegung des Platinocyankupfers mit Schwefelwasserstoff erhält man die

Platincyanwasserstoff.

Platinocyanwasserstoffsäure: $(C_4N_4Pt)H_2$ oder $Pt''(CN)_2, 2HCN$, Krystalle von blauschwarzer Farbe mit metallischem Reflex, leicht löslich und stark sauer.

Nitroprussidverbindungen.

Wenn man Ferrocyankalium so lange mit verdünnter Salpetersäure kocht, bis eine Probe Eisenoxydullösung nicht mehr blau fällt, hierauf mit kohlensaurem Natrium neutralisirt, kocht und das Filtrat eindampft, so krystallisirt zuerst Salpeter, dann aber das sogenannte

Nitroferridcyannatrium (Nitroprussidnatrium).

Nitroprussidnatrium: $(C_{10}N_{10}[NO]_2Fe_2'')Na_4 + 4H_2O$(?) Grosse rubinrothe Krystalle des rhombischen Systems, luftbeständig, aber am Sonnenlichte unter Entwickelung von Stickoxyd und Bildung von Ferrocyaneisen sich zersetzend. Die wässerige Lösung giebt mit den meisten Metallsalzen Niederschläge. Bei der Zersetzung durch Natronhydrat liefert es Ferrocyannatrium, Eisenoxyd und salpetrigsaures Kalium.

Es kann synthetisch dargestellt werden, wenn man eine verdünnte Auflösung von Ferrocyannatrium und salpetrigsaurem Kalium mit stark

verdünnter Schwefelsäure und Eisenchlorid mehrere Tage lang stehen lässt. Man filtrirt gleichzeitig gebildetes Berlinerblau ab, neutralisirt annähernd mit kohlensaurem Natrium, und fällt durch schwefelsaures Kupfer Nitroprussidkupfer.

Dieses Salz ist eines der empfindlichsten Reagentien auf lösliche Schwefelmetalle. Es bringt nämlich, ebenso wie die übrigen löslichen Nitroprusside, in Lösungen, die auch nur eine Spur eines Sulfürs enthalten, eine wunderschöne purpurviolette Färbung hervor. Wird als Reagens auf lösliche Schwefelmetalle angewendet.

Behandelt man Nitroprussidsilber mit Salzsäure, so erhält man:

Nitroprussidwasserstoffsäure: $(C_{10}N_{10}[NO]_2Fe_2'')H_4$, in rothen zerfliesslichen Krystallen. Nitroprussidwasserstoff.

Alle diese Formeln können als definitiv festgestellt nicht erachtet werden. Aus dem Verhalten dieser Verbindungen ergiebt sich aber, dass ein Theil des Stickstoffs in ihnen nicht in der Form von Cyan, sondern in der Atomgruppe NO (als Stickoxyd) enthalten ist.

Jüngst hat man für das Nitroprussidnatrium die sehr complicirte Formel:

$$\left\{\begin{matrix}(CN)_6Fe_3''' \\ (NO)_5Fe''Na_{12}\end{matrix}\right. + 10\,H_2O$$

aufgestellt, und betrachtet es als fünffaches (polymeres) Ferrocyannatrium, in welchem 3 At. Natrium durch dreiwerthiges Eisen, weitere 5 Atome Natrium durch 5 NO ersetzt wären.

Zu den Cyanverbindungen in näherer Beziehung stehende Carbonyl- und Sulfocarbonylverbindungen.

Als Imidverbindungen des Radicales Carbonyl: CO″, sind die Isocyansäureäther (S. 391), als Imidverbindungen des Sulfocarbonyls: CS″, die Senföle aufzufassen (S. 394), die bereits unter den Cyanverbindungen beschrieben wurden. Weitere an die Cyanverbindungen anzuschliessende, diese Radicale enthaltende Verbindungen sind nachstehende:

Carbonylchlorür. Chlorkohlenoxyd. Phosgengas.

$$COCl_2 = C^{IV}\left\{\begin{matrix}O'' \\ Cl_2\end{matrix}\right.$$

Farbloses Gas von 3·424 specif. Gew., von erstickendem, zu Thränen reizendem Geruch, feuchtes Lackmuspapier röthend; mit Wasser zusammengebracht, zerfällt es in Kohlensäure und Salzsäure: Carbonylchlorür.

$$COCl_2 + H_2O = CO_2 + 2\,HCl$$

Antimon, Arsen, Zinn, Zink in dem Gase erhitzt, werden in Chlormetalle übergeführt unter Abscheidung von Kohlenoxydgas; Zinkoxyd zersetzt sich damit beim Erhitzen in Chlorzink und Kohlensäure; Ammoniakgas in Salmiak und Carbamid.

Bildet sich durch directe Vereinigung gleicher Volumina Kohlenoxyd- und Chlorgas im Sonnenlichte. Es entsteht ausserdem bei der Einwirkung von Kohlenoxydgas auf Antimonchlorid, sowie bei der trocknen Destillation der trichloressigsauren Salze und anderer gechlorter Producte.

Harnstoff.

Carbamid: CH_4N_2O.

$$\left.\begin{matrix} CO'' \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2 \quad = \quad \left\{\begin{matrix} NH_2 \\ | \\ CO \\ | \\ NH_2 \end{matrix}\right.$$

Eigenschaften.

Weisse, seideglänzende, gestreifte, vierseitige Prismen, die an den Enden sehr regelmässig durch eine oder zwei schiefe Endflächen geschlossen werden. Bei gestörter, oder zu rascher Krystallisation bildet er feine weisse Nadeln. Geruchlos, schmeckt bitterlich-kühlend, ähnlich wie Salpeter, mit dem er auch im Aeusseren grosse Aehnlichkeit zeigt, luftbeständig, in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aether dagegen wenig löslich. Die wässerige Lösung ist vollkommen neutral. Schmilzt beim Erhitzen, entwickelt Ammoniak und wird vollständig zersetzt.

Der Harnstoff verbindet sich mit Säuren, mit Basen und mit Salzen.

Verbindungen des Harnstoffs.

Einige dieser Verbindungen sind von praktischer Wichtigkeit, wir werden sie daher näher beschreiben.

Salpetersaurer Harnstoff.

Salpetersaurer Harnstoff: CH_4N_2O, HNO_3, wird erhalten, wenn zu einer reinen concentrirten Harnstofflösung mässig concentrirte reine Salpetersäure gesetzt und das Gemisch abgekühlt wird. Der salpetersaure Harnstoff scheidet sich in Gestalt von weissen glänzenden Blättchen, bei langsamer Krystallisation auch wohl in deutlich prismatischen Krystallen aus. Er ist luftbeständig, leichtlöslich in Wasser und löslich in Weingeist. Seine wässerige Lösung effloresclrt sehr stark und reagirt sauer. Beim Erwärmen zersetzt er sich schon bei 100° C. Beim raschen Erhitzen verpufft er.

Oxalsaurer Harnstoff.

Oxalsaurer Harnstoff: $2(CH_4N_2O), C_2H_2O_4$, bildet sich ebenfalls durch unmittelbare Vermischung von Oxalsäure- und Harnstofflösungen. Dünne, lange, gewöhnlich büschelförmig gruppirte Krystallblättchen, zuweilen ausgebildete Prismen. In kaltem Wasser schwer, in siedendem leichter löslich, in Alkohol schwierig löslich.

Phosphorsaurer Harnstoff.

Phosphorsaurer Harnstoff: CH_4N_2O, H_3PO_4, krystallisirt in grossen glänzenden rhombischen Krystallen, die sehr leicht löslich sind. Scheint unter Umständen im Harne fertig gebildet vorzukommen.

Von Verbindungen des Harnstoffs mit Basen und Salzen sind zu erwähnen:

Harnstoff-Quecksilberoxyd.

Harnstoff-Quecksilberoxyd. Setzt man zu einer mit Kali versetzten Harnstofflösung salpetersaures Quecksilberoxyd, so bildet sich ein weisser Niederschlag, der nach der Formel $CH_4N_2O, 2HgO$ zusammen-

gesetzt ist. Wendet man dagegen eine Lösung von Quecksilberchlorid an, so erhält man eine gelbe Verbindung von der Zusammensetzung $2(CH_4N_2O), 3HgO$.

Harnstoff-Chlornatrium: $CH_4N_2O, NaCl + H_2O$, scheidet sich in glänzenden, rhombischen Prismen beim Verdunsten der Lösungen von Harnstoff und Kochsalz aus. Auch aus Menschenharn erhält man bisweilen diese Verbindung beim Abdampfen. Harnstoff-Chlornatrium.

Salpetersaurer Silberoxyd-Harnstoff: $CH_4N_2O, AgNO_3$, entsteht beim Vermischen der Lösungen von Harnstoff und salpetersaurem Silberoxyd in grossen rhombischen Prismen. Salpetersaurer Silberoxyd-Harnstoff.

Salpetersaurer Quecksilberoxyd-Harnstoff. Versetzt man eine Harnstofflösung mit salpetersaurem Quecksilberoxyd, so entsteht ein weisser flockiger Niederschlag, der je nach der Concentration der Flüssigkeit eine wechselnde Zusammensetzung zeigt. Salpetersaurer Quecksilberoxyd-Harnstoff.

Wenn man einer verdünnten Harnstofflösung eine gleichfalls verdünnte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd allmählich zusetzt und die freie Säure der Mischung von Zeit zu Zeit mit kohlensaurem Natrium neutralisirt, so erhält man einen Niederschlag, der Harnstoff in Verbindung mit salpetersaurem Quecksilberoxyd enthält. Fährt man mit dem Zusatz von Quecksilbersalz und kohlensaurem Natrium abwechselnd fort, so lange noch dieser Niederschlag gebildet wird, so stellt sich ein Punkt ein, bei welchem durch den Zusatz von Natriumcarbonat die Mischung oder der Ort, wo der Tropfen hinfällt, eine gelbe Färbung von Quecksilberoxydhydrat, oder basisch-salpetersaurem Quecksilberoxyd annimmt. Zu diesem Zeitpunkte ist aller Harnstoff gefällt und der Niederschlag enthält 1 Mol. Harnstoff oder 60 Gewichtstheile auf 2 Mol., oder 432 Gewichtstheile Quecksilberoxyd. Auf dieses Verhalten gründet sich eine genaue und zugleich leicht und rasch ausführbare Methode der quantitativen Bestimmung des im Harn enthaltenen Harnstoffs, welche für physiologische und ärztliche Zwecke zunächst als Maass des Stoffwechsels sehr wichtig sein kann. (Liebig's Methode der Bestimmung des Harnstoffs im Harn.)

Wichtigere Zersetzungen des Harnstoffs. Wird der Harnstoff bis über 100° C. erhitzt, so entweicht Ammoniak, und bei stärkerem Erhitzen auf 150° bis 160° C. hat man im Rückstande Cyanursäure, Ammelid und Biuret, bei noch stärkerem Erhitzen bildet sich Cyansäure. Wichtigere Zersetzungen des Harnstoffs.

Starke Mineralsäuren und die Hydrate der Alkalien verwandeln den Harnstoff unter Aufnahme von 2 Mol. Wasser in kohlensaures Ammonium: Der Harnstoff verwandelt sich durch Säuren, Alkalien und durch Fäulniss des Harns in kohlensaures Ammonium.

$$CH_4N_2O + 2H_2O = CH_8N_2O_3 = (NH_4)_2CO_3$$

Dieselbe Zersetzung erleidet eine wässerige Harnstofflösung, wenn derselben organische fäulnissfähige Substanzen: Fermente, zugesetzt werden, und der Harn bei längerem Stehen unter dem Einflusse des als

Ferment wirkenden Harnblasenschleims (daher enthält gefaulter Harn keinen Harnstoff mehr und braust mit Säuren). Erhitzt man eine Harnstofflösung in zugeschmolzenen starken Glasröhren bis auf 230° bis 240° C., so ist diese Umsetzung sehr bald vollständig.

Dieses Verhalten des Harnstoffs wurde ebenfalls zur Gewichtsbestimmung des Harnstoffs benutzt, indem man ihn entweder durch Schwefelsäure zersetzte und das gebildete Ammoniak wog, oder indem man die bei der Zersetzung des Harnstoffs in zugeschmolzenen Röhren gebildete Kohlensäure an Baryt band und wog.

Zersetzung durch salpetrige Säure und Chlor.

Salpetrige Säure zerlegt den Harnstoff in Wasser, Stickstoff und Kohlensäure: $CH_4N_2O + N_2O_3 = CO_2 + 4N + 2H_2O$. Chlor setzt ihn in Stickstoff, Kohlensäure und Salzsäure um.

Vorkommen.

Harnstoff ist der Hauptbestandtheil des Harns der Säugethiere und in physiologischer Beziehung sehr wichtig.

Vorkommen. Der Harnstoff ist der Hauptbestandtheil des Harns der Säugethiere und des Menschen, findet sich aber auch im Harne der Vögel und einiger Reptilien, und ist ein Bestandtheil vieler anderer thierischer Flüssigkeiten, so des Blutes und des Schweisses und einiger Gewebe (namentlich von *Plagiostomen*).

Bildung. Künstliche Bildungsweisen.

Bildung und Darstellung. Die wichtigeren Bildungsweisen des Harnstoffs sind nachstehende:

1) Abdampfen der Lösung des isomeren cyansauren Ammoniums, wobei sich dasselbe durch molekulare Umlagerung in Harnstoff umsetzt (Wöhler):

$$C^{IV}\begin{cases}N'''\\ONH_4\end{cases} = CO''\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases}$$

Cyansaures Ammonium Harnstoff

2) Behandlung von Carbonylchlorür (Chlorkohlenoxyd) mit Ammoniak im zugeschmolzenen Rohre in höherer Temperatur:

$$\left.\begin{matrix}CO''\\Cl_2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 = \left.\begin{matrix}CO''\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 + \left.\begin{matrix}H_2\\Cl_2\end{matrix}\right\}$$

Carbonylchlorür 2 Mol. Ammoniak Harnstoff 2 Mol. Salzsäure

3) Einwirkung von Kohlensäureäthyläther auf Ammoniak bei 180° im zugeschmolzenen Rohre:

$$\left.\begin{matrix}CO''\\(C_2H_5')_2\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 = \left.\begin{matrix}CO''\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 + 2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_5'\\H\end{matrix}\right\}O\right)$$

Kohlensaures Aethyl 2 Mol. Ammoniak Harnstoff 2 Mol. Alkohol

und in analoger Weise aus Carbaminsäure-Aethyläther.

4) Erhitzen von carbaminsaurem Ammonium und von käuflichem kohlensauren Ammonium (Sesquicarbonat) auf 140° in zugeschmolzenen Röhren:

$$\begin{matrix} NH_2 \\ | \\ CO \\ | \\ ONH_4 \end{matrix} \; - \; H_2O \; = \; \begin{matrix} NH_2 \\ | \\ CO \\ | \\ NH_2 \end{matrix}$$

Carbaminsaures Ammonium Harnstoff

Zur Darstellung des Harnstoffs aus Menschenharn concentrirt man den Harn im Wasserbade und setzt reine Salpetersäure zu, worauf die ganze Masse zu einem Brei von salpetersaurem Harnstoff erstarrt. Man lässt die Flüssigkeit auf einem Trichter abtropfen, krystallisirt den salpetersauren Harnstoff um und zersetzt ihn mit kohlensaurem Baryum, wobei sich salpetersaures Baryum und Harnstoff bilden, der aus dem eingedampften Rückstande mit Alkohol ausgezogen, und durch Verdunsten des Alkohols krystallisirt erhalten wird. **Darstellung aus Harn.**

Die reichlichste Ausbeute an Harnstoff erhält man bei seiner künstlichen Darstellung aus cyansaurem Ammonium. Man schmilzt 8 Theile entwässertes Blutlaugensalz mit 3 Thln. Pottasche zusammen, und setzt der Schmelze nach und nach 15 Thle. Mennige zu. Die cyansaures Kalium enthaltende Schmelze laugt man mit Wasser aus, fügt zur Lösung 8 Thle. schwefelsaures Ammonium, verdampft zur Trockne und behandelt den Rückstand mit Alkohol, welcher den Harnstoff aufnimmt, schwefelsaures Kalium aber ungelöst lässt. Die Harnstofflösung wird zur Krystallisation eingedampft.

Zusammengesetzte oder copulirte Harnstoffe. Zusammengesetzte Harnstoffe. Bringt man Cyansäure, statt mit Ammoniak, mit den Aminbasen der einwerthigen Alkoholradicale zusammen, d. h. verdunstet man statt cyansaurem Ammonium cyansaures Methylamin, Aethylamin, Allylamin etc., so erhält man die sogenannten zusammengesetzten Harnstoffe, d. h. Harnstoff, in welchem der Wasserstoff zum Theil durch Alkoholradicale vertreten ist.

Ebenso erhält man diese Verbindungen durch Behandlung der Cyansäureäther mit Ammoniak.

Bildung der zusammengesetzten Harnstoffe. Die Bildung dieser zusammengesetzten Harnstoffe lässt sich am Besten versinnlichen, wenn man die Cyansäure (Isocyansäure) als Carbimid: CONH (S. 391) auffasst.

$$\frac{\text{Cyansäure} \quad \left.\begin{matrix} H \\ CO'' \end{matrix}\right\} N}{\text{Ammoniak} \quad \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N} = \left.\begin{matrix} H \\ CO'' \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_2$$

Harnstoff

$$\frac{\text{Cyansäure} \quad \left.\begin{matrix} H \\ CO'' \end{matrix}\right\} N}{\text{Methylamin} \quad \left.\begin{matrix} CH_3' \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N} = \left.\begin{matrix} H \\ CO'' \\ CH_3' \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$$

Methylharnstoff

$$\frac{\text{Cyansäure} \quad \left.\begin{matrix} H \\ CO'' \end{matrix}\right\} N}{\text{Aethylamin} \quad \left.\begin{matrix} C_2H_5' \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N} = \left.\begin{matrix} H \\ CO'' \\ C_2H_5' \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$$

Aethylharnstoff

$$\frac{\text{Cyansaures Methyl}\quad \left.\begin{matrix}CH_3'\\ CO''\end{matrix}\right\}N}{\text{Ammoniak}\quad \left.\begin{matrix}H\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N} = \underset{\text{Methylharnstoff}}{\left.\begin{matrix}CH_3'\\ CO''\\ H_3\end{matrix}\right\}N_2}$$

$$\frac{\text{Cyansaures Aethyl}\quad \left.\begin{matrix}C_2H_5'\\ CO''\end{matrix}\right\}N}{\text{Ammoniak}\quad \left.\begin{matrix}H\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N} = \underset{\text{Aethylharnstoff}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5'\\ CO''\\ H_3\end{matrix}\right\}N_2}$$

etc. etc.

Durch Einwirkung der cyansauren Aetherarten auf Aminbasen entstehen die tertiären Amide.

Bringt man die cyansauren Aetherarten mit Aminbasen zusammen, so entstehen tertiäre Amide; z. B.:

$$\frac{\left.\begin{matrix}CH_3'\\ CO''\end{matrix}\right\}N}{\left.\begin{matrix}CH_3'\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N} = \underset{\text{Dimethylharnstoff}}{\left.\begin{matrix}CH_3'\\ CO''\\ CH_3'\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2} \qquad \frac{\left.\begin{matrix}CH_3'\\ CO''\end{matrix}\right\}N}{\left.\begin{matrix}C_2H_5'\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N} = \underset{\text{Methyläthylharnstoff}}{\left.\begin{matrix}CH_3'\\ CO''\\ C_2H_5'\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2}$$

u. s. w.

Lässt man endlich cyansaure Aetherarten auf secundäre Aminbasen einwirken, so erhält man ebenfalls zusammengesetzte Harnstoffe. So giebt cyansaures Aethyl und Diäthylamin Triäthylharnstoff:

$$\frac{\text{Cyansaures Aethyl}\quad \left.\begin{matrix}C_2H_5'\\ CO''\end{matrix}\right\}N}{\text{Diäthylamin}\quad \left.\begin{matrix}C_2H_5'\\ C_2H_5'\\ H\end{matrix}\right\}N} = \underset{\text{Triäthylharnstoff}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5'\\ CO''\\ C_2H_5'\\ C_2H_5'\\ H\end{matrix}\right\}N_2}$$

Eigenschaften der zusammengesetzten Harnstoffe.

Alle diese Verbindungen gleichen in ihrem Verhalten mehr oder weniger dem primären Harnstoff. Sie bilden farblose, in Wasser und Alkohol meist leicht lösliche Krystalle und verbinden sich mit 1 Mol. Säure zu salzartigen Körpern, von denen die mit Salpetersäure und Oxalsäure schwer löslich und krystallisirbar sind.

Die zusammengesetzten Harnstoffe mit einem Alkoholradical sind nichtflüchtig und liefern beim Kochen mit Kali kohlensaures Kalium und Ammoniak und die entsprechende Aminbase. Die zusammengesetzten Harnstoffe mit zwei Alkoholradicalen sublimiren beim Erhitzen unzersetzt. Ihre Zersetzung mit Kali ist jener der Harnstoffe mit einem Alkoholradical analog, nur liefern sie 2 Mol. Aminbase. Beim Erhitzen in Salzsäuregas zerfallen sie in ein salzsaures Salz der Aminbase und Cyansäureäther, sie zerfallen demnach einfach in ihre Componenten. Diäthylharnstoff giebt auf diese Weise behandelt salzsaures Aethylamin und cyansaures Aethyl:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5'\\ CO''\\ C_2H_5'\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2 + HCl = \frac{\left.\begin{matrix}C_2H_5'\\ CO''\end{matrix}\right\}N = \text{cyansaures Aethyl}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5'\\ H_2\end{matrix}\right\}N, HCl = \text{salzsaures Aethylamin}}$$

Die Harnstoffe mit Säureradicalen, wie der Acetylharnstoff,

haben die Fähigkeit, sich mit Säuren zu verbinden, nicht mehr. Es erklärt sich dieses aus der Natur dieser Radicale.

Harnstoffe mit zweiwerthigen Alkoholradicalen.

Auch die zweiwerthigen Alkoholradicale können in das Molekül des Harnstoffs eintreten und zusammengesetzte Harnstoffe bilden. Die zweiwerthige Natur dieser Radicale bedingt es aber, dass sie zwei Moleküle gewöhnlichen Harnstoffs verankern, oder was dasselbe ist, dass sie durch Zusammenlagerung von 2 Mol. Cyansäure und 1 Mol. einer Diaminbase entstehen. Behandelt man cyansaures Silberoxyd mit salpetersaurem Aethylendiamin, so erhält man Chlorsilber und Aethylenharnstoff. Die Bildung dieses Harnstoffs wird ersichtlich durch folgendes Schema:

$$\frac{\text{2 Mol. Cyansäure} = \left.\begin{matrix}H_2\\(CO'')_2\end{matrix}\right\}N_2}{\text{Aethylendiamin} \quad \left.\begin{matrix}C_2H_4''\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2} = \left.\begin{matrix}H_2\\(CO'')_2\\C_2H_4''\\H_4\end{matrix}\right\}N_4 \quad \text{Aethylenharnstoff}$$

Beim Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt der Aethylenharnstoff in Kohlensäure, Ammoniak und Aethylendiamin.

Von zusammengesetzten Harnstoffen erwähnen wir noch besonders:

Allylcarbamid.

Allylcarbamid: $C_4H_8N_2O = CO''\begin{cases}NH_2\\NHC_3H_5\end{cases}$, farblose, in Wasser lösliche Krystalle, erhalten durch Einwirkung von Ammoniak auf Cyansäure, Allyläther und

Diallylcarbamid.

Diallylcarbamid (Sinapolin): $C_7H_{12}N_2O = CO''\begin{cases}NHC_3H_5\\NHC_3H_5\end{cases}$, welches entsteht, wenn man Senföl mit feuchtem Bleioxydhydrat erwärmt, sowie durch Einwirkung von Wasser auf Senföl. Ebenfalls krystallisirbar und in Wasser löslich.

Carbaminsäure: $CH_3NO_2 = CO''\begin{cases}NH_2\\OH\end{cases}$.

Ist im freien Zustande nicht bekannt.

Carbaminsaures Ammonium.

Carbaminsaures Ammonium: $CO''\begin{cases}NH_2\\ONH_4\end{cases}$, bildet sich bei der Einwirkung von trockenem Ammoniakgas auf Kohlensäuregas bei Gegenwart von vollkommen wasserfreiem Alkohol. Weisse, lockere, leicht sublimirbare Masse, sich mit Wasser rasch in kohlensaures Ammonium umsetzend.

Urethane.

Die am genauesten studirten Verbindungen der Carbaminsäure sind ihre als Urethane bezeichneten Aetherarten.

Carbaminsäure-Aethyläther (Aethylurethan): $CONH_2OC_2H_5$, farblose Krystallblätter, unter 100° C. schmelzend, bei 180° C. sublimirend. Leicht löslich. Bildet sich, bei der Behandlung von Kohlensäureäthyläther mit Ammoniak, auch beim Erhitzen von salpetersaurem Harnstoff mit absolutem Alkohol in zugeschmolzenen Röhren. Erhitzt man es in zugeschmolzenen Röhren mit Ammoniak auf 150° C., so erhält man umgekehrt Harnstoff und Alkohol.

Carbaminsäure-Amyläther (Amylurethan): $CONH_2OC_5H_{11}$. Fester, in Alkohol, Aether und Wasser löslicher Körper, aus der wässerigen Lösung in seideglänzenden Nadeln krystallisirend. Schmilzt bei 66° und destillirt bei 220°. Ist isomer mit Leucin, und wird in analoger Weise dargestellt wie Aethylurethan.

Allophansäure: $C_2H_4N_2O_3 = \begin{matrix} CONH_2 \\ | \\ NH \\ | \\ COOH \end{matrix}$,

Allophansäure. ist im freien Zustande ebenfalls nicht bekannt. Man erhält den Aethyläther dieser Säure bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Harnstoff sowie, wenn man dampfförmige Cyansäure in absoluten Alkohol leitet. Derselbe stellt glänzende säulenförmige Krystalle dar. Aus ihren Salzen abgeschieden, zerfällt die Allophansäure sofort in Harnstoff und Kohlensäure:

$$\underset{\text{Allophansäure}}{\begin{matrix} CONH_2 \\ | \\ NH \\ | \\ COOH \end{matrix}} = \underset{\text{Harnstoff}}{\begin{matrix} NH_2 \\ | \\ CO \\ | \\ NH_2 \end{matrix}} + CO_2$$

Biuret (Allophanamid): $C_2H_5N_3O_2, H_2O = \begin{matrix} CONH_2 \\ | \\ NH \\ | \\ CONH_2 \end{matrix}, H_2O$,

Biuret. bildet sich in reichlicher Menge, wenn man Harnstoff bei einer Temperatur von 150° bis 160° schmilzt, sowie beim Erhitzen von Allophansäure-Aethyläther mit wässerigem Ammoniak auf 100°. Lange, farblose Nadeln, bei 190° schmelzend, in kaltem Wasser schwer, in heissem und in Alkohol leichter löslich. Seine wässerige Lösung färbt sich mit einigen Tropfen Kupfervitriollösung und Natronhydrat zwiebelroth, bei Ueberschuss von Kupfersalz tiefviolett. Zerfällt über seinen Schmelzpunkt erhitzt, in Ammoniak und Cyanursäure.

Schwefelharnstoff. Sulfocarbamid.

CH_4NS.

$$\left.\begin{matrix} CS'' \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2 = \begin{matrix} NH_2 \\ | \\ CS \\ | \\ NH_2 \end{matrix}$$

Schwefelharnstoff. Lange nadelförmige Krystalle, oder dicke rhombische Prismen, bei 149° schmelzend, in höherer Temperatur sich ohne Rückstand verflüchtigend. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig in Aether. Beim Erhitzen mit Wasser auf 140° geht der Schwefelharnstoff in sulfocyansaures Ammonium über, und wird durch Säuren und Alkalien zersetzt. Bei der Behandlung mit Silberoxyd verwandelt er sich unter Abscheidung

von Schwefelsilber in Dicyandiamid. Aehnlich wirken Blei- und Quecksilberoxyd. Verbindet sich wie der Harnstoff mit Säuren, Basen und Salzen. Der salpetersaure Schwefelharnstoff bildet wohlausgebildete schöne Krystalle.

Man erhält Sulfocarbamid durch vorsichtiges Erhitzen von sulfocyansaurem Ammonium auf 170°; ferner durch Behandlung von Persulfocyansäure mit Chlor- oder Jodwasserstoffsäure, wobei die salzsaure oder jodwasserstoffsaure Verbindung gebildet wird.

Substituirte Schwefelharnstoffe, d. h. Schwefelharnstoffe, in welchen Wasserstoff durch Alkoholradicale ersetzt ist, bilden sich bei der Einwirkung von Ammoniak auf Senföle, von Amidosäuren auf Senföle, endlich bei der Behandlung von sulfocyansauren Salzen auf Amidosäuren. Von derartigen Verbindungen führen wir auf:

Allylsulfocarbamid (Thiosinnamin): $C_4H_8N_2S = CS''\begin{cases}NH_2\\NHC_3H_5\end{cases}$,

Allylsulfocarbamid.

entsteht durch directe Vereinigung von Ammoniak mit Allylsenföl (vergl. S. 39 6). Krystallisirt in glänzenden farblosen Prismen, die in Wasser löslich sind und bitter schmecken. Vereinigt sich mit Säuren zu schon durch Wasser zersetzbaren salzartigen Verbindungen. Mit feuchtem Quecksilberoxyd erwärmt, geht es unter Abscheidung von Schwefelblei in Allylcyanamid (Sinnamin): $\left.\begin{matrix}CN'\\C_3H_5'\\H\end{matrix}\right\}N$, eine krystallisirbare, basische Verbindung, über.

Aethylsulfocarbamid: $C_3H_8N_2S = CS''\begin{cases}NH_2\\NHC_2H_5\end{cases}$, entsteht beim

Aethylsulfocarbamid.

Auflösen von Aethylsenföl (S. 396) in alkoholischem Ammoniak und stellt farblose, bei 106° schmelzende, in Wasser lösliche Nadeln dar. Bei der Entschwefelung mit Blei- oder Quecksilberoxyd liefert es Triäthylmelamin: $C_3H_3(C_2H_5)_3N_6$, eine starke Base.

Sulfocarbaminsäure: $CH_3NS_2 = CS''\begin{cases}NH_2\\SH\end{cases}$.

Sulfocarbaminsäure.

Diese der Carbaminsäure entsprechende Säure bildet sich als Ammoniumsalz neben Ammoniumsulfocarbonat, wenn man Schwefelkohlenstoff mit einer Lösung von Ammoniakgas in absolutem Alhohol zusammenbringt. Das Ammoniumsalz krystallisirt in grossen gelben Prismen, die auf 100° erhitzt in sulfocyansaures Ammonium und Schwefelwasserstoff zerfallen. Die Säure selbst, aus dem Salze durch Salzsäure abgeschieden: ein röthliches Oel, zersetzt sich von selbst rasch in Sulfocyansäure und Schwefelwasserstoff.

Xanthogensäure: $C_3H_6S_2O = CS''\begin{cases}OC_2H_5\\SH\end{cases}$.

Xanthogensäure.

Farblose, ölige Flüssigkeit, schwerer als Wasser, von unangenehmem Geruch, Lackmus erst röthend, dann bleichend. Treibt die Kohlensäure aus kohlensauren Alkalien aus, ist leicht entzündlich und zerlegt sich beim Kochen in Alkohol und Schwefelkohlenstoff. In der That kann

sie auch als eine Verbindung von Alkohol und Schwefelkohlenstoff angesehen werden.

Man erhält diese Säure als Kaliumsalz durch Vermischen alkoholischer Lösungen von Kalihydrat und Schwefelkohlenstoff in feinen seideglänzenden Nadeln. Durch Zerlegung dieses Salzes mit verdünnter Schwefelsäure wird die freie Säure gewonnen.

Auch der Aethyläther der Säure sowie das Amid sind dargestellt.

An die Cyan- sowie an die vorstehenden Carbonyl- und Sulfocarbonylverbindungen schliessen sich nachstehende passend an:

Harnsäure: $C_5H_4N_4O_3$.

Harnsäure.

Weisses, leichtes, aus kleinen Krystallen bestehendes Pulver, geruch- und geschmacklos, in Wasser nur sehr wenig löslich, unlöslich aber in Alkohol und Aether. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie ohne Zersetzung aufgelöst, aus dieser Lösung durch Wasser wieder niedergeschlagen. In kohlensauren, borsauren, phosphorsauren, milchsauren und essigsauren Alkalien ist sie ebenfalls löslich, indem sie diesen Salzen einen Theil ihrer Basis entzieht, damit saure harnsaure Salze bildend. Sowohl feuchte Harnsäure, wie auch heisse wässerige Lösungen derselben röthen Lackmus. Sie ist nichtflüchtig und wird beim Erhitzen zersetzt.

Vorkommen.

Vorkommen. Im Thierorganismus sehr verbreitet. Wie ihr Name schon andeutet, ist sie ein Bestandtheil des Harns und zwar des Menschen und der fleischfressenden Säugethiere, sowie des Harns noch gesäugter Kälber; sie ist der Hauptbestandtheil vieler Harnsteine (Blasen- und Nierensteine) und Harnsedimente, des Harns der Vögel (daher auch im Guano enthalten), ferner der Excremente der Schlangen, Schildkröten, Leguanen (*Ordo Sauri*), der Schmetterlinge, vieler Käfer und Raupen, sowie endlich einiger Helixarten. Sie findet sich ausserdem in den Gichtknoten, im Blute, in der Milz, der Lunge, der Leber, wahrscheinlich auch in der Pankreas und im Gehirne. In allen diesen Organen, Geweben, Concretionen, Se- und Excreten findet sie sich theils frei, theils an Basen gebunden und zwar entweder an Alkalien, oder an alkalische Erden.

Darstellung.

Darstellung. Am bequemsten stellt man sich die Harnsäure aus den Schlangenexcrementen dar, welche fast nur aus harnsauren Salzen bestehen. Man kocht dieselben mit Kali bis zur Vertreibung alles Ammoniaks aus und leitet in die alkalische Lösung Kohlensäure, wobei sich saures harnsaures Kalium niederschlägt. Man löst dieses in Wasser auf und zerlegt es mit Salzsäure.

Harnsaure Salze.

Harnsaure Salze. Die Harnsäure, eine schwache zweibasische Säure, hat grosse Neigung saure Salze zu bilden; im Allgemeinen sind die harnsauren Salze nicht leicht löslich, namentlich die sauren; aus den neutralen werden schon durch Kohlensäure saure Salze gefällt. Die in

heissem Wasser löslichen sauren Salze der Alkalien und alkalischen Erden fallen beim Erkalten der Lösungen grösstentheils wieder heraus. Salzsäure und Essigsäure fällen aus ihren Auflösungen Harnsäure in Krystallen. Waren die Lösungen sehr verdünnt (z. B. Harn) und es geschieht die Ausscheidung sehr allmählich, so bilden sich grössere Krystalle von sehr charakteristischen Formen: rhombische Tafeln und Prismen. Die harnsauren Salze kommen nicht selten gemengt in Blasensteinen und Harnsedimenten vor. Wir erwähnen hier folgende:

Neutrales harnsaures Kalium. Neutrales harnsaures Kalium: $C_5H_2K_2N_4O_3$. Weisses, körnig-krystallinisches Pulver, in Wasser schwer löslich, aber leicht löslich in überschüssigem Kali. Kohlensäure fällt daraus saures harnsaures Kalium in Gestalt einer durchscheinenden Gallerte, die bald pulverig zusammenfällt. Salmiak fällt saures harnsaures Ammonium in derselben Form aus dem Kaliumsalze.

Saures harnsaures Natrium. Saures harnsaures Natrium: $C_5H_3NaN_4O_3$. Ist ein Bestandtheil des gewöhnlichen Fieber-Harnsedimentes neben freier Harnsäure und harnsaurem Ammonium. Sein Verhalten ist das der sauren harnsauren Salze. In kaltem Wasser ist es schwer löslich, leichter in warmem. Daher die Erscheinung, dass frischgelassener Harn meist klar ist, und sich die Sedimente erst beim Erkalten desselben abscheiden.

Saures harnsaures Ammonium. Saures harnsaures Ammonium: $C_5H_3(NH_4)N_4O_3$. Ist, wenngleich in geringer Menge, ein Bestandtheil der Fiebersedimente und der Hauptbestandtheil der Schlangenexcremente. Es bildet in kaltem Wasser kaum lösliche feine Nadeln, oder ein amorphes Pulver.

Saures harnsaures Calcium. Saures harnsaures Calcium: $C_5H_3CaN_4O_3$. Kommt in Harnsteinen und Sedimenten gewöhnlich in geringer Menge vor, findet sich aber namentlich in den Gichtknoten. Weisses, amorphes, in kaltem Wasser schwer lösliches Pulver.

Zersetzungsproducte der Harnsäure. Die Harnsäure liefert unter der Behandlung mit verschiedenen Agentien eine überraschend grosse Anzahl wohlcharakterisirter Zersetzungsproducte, aus welchen sich eine nahe Beziehung dieser Säure einerseits zu den Cyanverbindungen und zum Harnstoff, und andererseits zu den Säuren der Milch- und Oxalsäurereihe in unzweifelhafter Weise ergiebt. Mehrere derselben sind geradezu als substituirte Harnstoffe aufzufassen, in welchen Wasserstoff durch Säureradicale der obengenannten und einiger anderer Säuren ersetzt ist, andere dagegen sind wahre Cyanverbindungen. So genau aber auch die Harnsäure studirt ist, so ist es doch vorläufig nicht gerathen, eine Constitutionsformel dafür aufzustellen. Wir geben in Nachstehendem eine Uebersicht der wichtigeren Zersetzungsproducte der Harnsäure und knüpfen daran die Beschreibung der uns nicht bereits bekannten. Die Harnsäure liefert:

a. Bei der trockenen Destillation:
Cyanwasserstoff, Harnstoff, Cyanursäure, kohlensaures Ammonium.

b. Bei der Behandlung mit Jodwasserstoff:
Amidoessigsäure (Glycin) und kohlensaures Ammonium.

c. Bei der Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure:
Amidoessigsäure, Pseudoxanthin, Hydurilsäure.

d. Beim Kochen mit Kalilauge:
Uroxansäure.

e. Beim Schmelzen mit Kalihydrat:
Cyankalium, cyansaures Kalium, kohlensaures Kalium.

f. Bei der Behandlung mit Superoxyden und mit Ozon:
Allantoin, Harnstoff, Oxalsäure, Kohlensäure.

g. Bei der Behandlung mit Salpetersäure:
Alloxan (Mesoxalharnstoff), Alloxantin, Parabansäure (Oxalharnstoff), Murexid (purpursaures Ammonium), Hydurilsäure, Harnstoff, Oxalsäure, Kohlensäure.

Uroxansäure.

Uroxansäure: $C_5H_8N_4O_6$, entsteht, wenn eine Lösung von Harnsäure in überschüssiger Kalilauge längere Zeit an der Luft steht: $C_5H_4N_4O_3 + 2H_2O + O = C_5H_8N_4O_6$. Das so entstandene Kaliumsalz mit Salzsäure behandelt, liefert die freie Säure als krystallinisches, in heissem Wasser unter theilweiser Zersetzung lösliches Pulver.

Allantoin, ist ein Bestandtheil des Kälberharns.

Allantoin: $C_4H_6N_4O_3$, entsteht bei der Behandlung von Harnsäure mit Bleisuperoxyd und anderen oxydirenden Agentien und ist im Harne noch gesäugter Kälber enthalten. Glasglänzende, prismatische Krystalle, geschmacklos, neutral, schwierig löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, löslich in kochendem Alkohol, unlöslich in Aether. Beim Erhitzen wird es zersetzt. Mit Alkalien gekocht, spaltet es sich in Oxalsäure und Ammoniak; durch oxydirende Agentien wird es in Harnstoff verwandelt. Geht mit mehreren Metalloxyden krystallisirbare Verbindungen ein, so mit Quecksilber-, Silber-, Kupfer-, Blei- und Zinkoxyd. Die Silberverbindung: $C_4H_5AgN_4O_3$, fällt aus einer gesättigten Allantoinlösung auf Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak in weissen Flocken heraus. Am Leichtesten gewinnt man das Allantoin aus dem Harne noch gesäugter Kälber, indem man denselben bis zur Syrupsconsistenz verdunstet, und die nach einigen Tagen ausgeschiedenen Krystalle von Allantoin durch Umkrystallisiren reinigt. Zersetzungsproducte des Allantoins sind:

Hydantoinsäure.

Hydantoinsäure (Glycolursäure): $C_3H_6N_2O_3$, sich beim Kochen des Allantoins mit Barythydrat bildend. Einbasische Säure, grosse rhombische, in heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer lösliche Prismen darstellend. Entsteht auch beim Erhitzen von Amidoessigsäure mit Harnstoff, und bei der Behandlung von Hydantoin und Glycoluril mit Barythydrat. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff liefert sie Amidoessigsäure, Ammoniak und Kohlensäure. — **Hydantoin (Glycolylharnstoff):** $C_3H_4N_2O_2$, entsteht neben Harnstoff beim Erhitzen von Allantoin mit Jodwasserstoff, und beim Kochen des Glycolurils mit Säuren. Bildet sich übrigens noch auf mehrfache andere Weise. Farblose bei 206° schmelzende, in heissem Wasser leicht lösliche Krystalle. Schmeckt schwach süss und ist neutral. — **Glycoluril:** $C_4H_6N_4O_2$, bildet sich bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Allantoinlösung. Kleine octaëdrische, in

Glycoluril und

Wasser ziemlich schwierig lösliche Krystalle. — **Allantursäure**: $C_3H_4N_2O_3$, entsteht neben Harnstoff beim Kochen von Allantoin mit Barytwasser und bei der Behandlung derselben mit Bleisuperoxyd oder Salpetersäure. Nicht krystallisirbare zerfliessliche Säure, bei weiterer Einwirkung von Barytwasser in Hydantoinsäure und Parabansäure zerfallend. Allantursäure.

Alloxan. (Mesoxalharnstoff): $C_4H_2N_2O_4 = \left.\begin{matrix}CO''\\ C_3O_3''\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2$, entsteht bei der Einwirkung mässig concentrirter kalter Salpetersäure auf Harnsäure neben Harnstoff. Es scheidet sich alsbald als weisses Pulver aus, wenn man in Salpetersäure von 1·41 specif. Gew. nach und nach Harnsäure einträgt. Krystallisirt mit 1 Mol. Krystallwasser in Octaëdern, mit 4 Mol. in grossen Prismen. Löst sich in Wasser leicht; seine wässerige Lösung färbt die Haut roth und ertheilt ihr einen widrigen Geruch; sie röthet Lackmus. Vereinigt sich mit sauren schwefligsauren Alkalien zu krystallisirten, jenen der Aldehyde und Ketone ähnlichen Doppelverbindungen. Seine Auflösungen geben mit Eisenoxydsalzen eine indigblaue Färbung. Versetzt man eine wässerige Auflösung von Alloxan mit überschüssigem Ammoniak und etwas Blausäure, so spaltet es sich in Dialursäure, Kohlensäure und Parabansäure, welche letztere sich mit Ammoniak zu Oxaluramid vereinigt; letzteres fällt als weisser Niederschlag zu Boden (empfindlichste Reaction auf Alloxan). Durch Bleisuperoxyd wird Alloxan endgültig in Harnstoff und Oxalsäure übergeführt. Salpetersäure oxydirt es zu Parabansäure und Kohlensäure. Reducirende Agentien, wie Schwefelwasserstoff verwandeln es in Alloxantin. Zersetzungsproducte des Alloxans sind: Alloxan.

Alloxansäure: $C_4H_4N_2O_5$, entsteht aus dem Alloxan durch Aufnahme von 1 Mol. Wasser, bei der Behandlung desselben mit Barytwasser. Zweibasische, in weissen Nadeln krystallisirende Säure, leicht lösliche krystallisirbare Salze liefernd. Dieselben in concentrirter Lösung gekocht, zerfallen in Harnstoff und Salze der Mesoxalsäure (S. 284): $C_4H_4N_2O_5 + H_2O = C_3H_2O_6 + CH_4N_2O$. — **Oxaluramid (Oxalan)**: $C_3H_5N_3O_3$, bildet sich, wenn eine Alloxanlösung mit etwas Blausäure und dann mit Ammoniak versetzt wird. Weisses, in Wasser wenig lösliches Krystallpulver, beim Kochen mit Wasser in Oxalsäure, Harnstoff und Ammoniak zerfallend. — **Dialursäure (Tartronylharnstoff)**: $C_4H_4N_2O_4$, bildet sich, wenn man eine Alloxanlösung mit ein paar Tropfen Blausäure versetzt, und hierauf kohlensaures Kalium hinzufügt. Es scheidet sich hierbei dialursaures Kalium in körnigen Krystallen aus, während oxalursaures Kalium gelöst bleibt. Auch durch Reduction von Alloxantin mittelst Schwefelwasserstoff wird Dialursäure gebildet. Die Säure krystallisirt in farblosen Nadeln, die sich an der Luft röthen und sich dabei in Alloxantin verwandeln. Starke einbasische Säure. Alloxan und Dialursäure in Lösung zusammengebracht vereinigen sich zu Alloxantin, welches aus den Lösungen herausfällt. — **Thionursäure**: $C_4H_5N_3O_6S$, bildet sich, wenn man zu einer Alloxanlösung wässerige schweflige Säure und dann kohlensaures Ammoniak hinzufügt; die aus dem so erhaltenen Ammoniumsalz abgeschiedene freie Säure ist eine weisse, krystallinische, leicht lösliche, saure Masse. Die Säure ist zweibasisch. Das Ammoniumsalz krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen. Mit Schwefelsäure übergossen, entwickeln die Salze schweflige Säure.

Alloxansäure. Oxalan. Dialursäure. Thionursäure.

Beim Kochen mit Wasser zerfällt die Thionursäure in freie Schwefelsäure und Uramid.

Alloxantin.

Alloxantin: $C_8H_4N_4O_7 + 3H_2O$, ist ein Product der Einwirkung sehr verdünnter Salpetersäure auf Harnsäure, bildet sich aber auch durch freiwillige Zersetzung des Alloxans beim Aufbewahren, und bei der Reduction des letzteren mittelst Schwefelwasserstoffs. Am Leichtesten erhält man es durch Auflösen von Harnsäure in warmer sehr verdünnter Salpetersäure, und vorsichtigen Zusatz einer mit Salzsäure versetzten Lösung von Zinnchlorür. Kleine farblose Prismen, die in ammoniakhaltiger Luft allmählich roth werden. Schwer löslich in kaltem, leichter in kochendem Wasser. Die Lösungen reagiren sauer, und geben mit Barytwasser einen tief violettblauen Niederschlag. Salmiak färbt die Lösung anfangs roth, dann scheidet sich Uramil ab. Salpetersäure verwandelt es in Alloxan; kochende Salzsäure in Alloxan, Parabansäure und in schwer lösliche, krystallinische Allitursäure: $C_6H_6N_4O_4$. Eine ammoniakalische Lösung des Alloxantins verwandelt sich an der Luft in oxalursaures Ammonium. Zersetzungsproducte des Alloxantins sind:

Barbitursäure.

Barbitursäure (Malonylharnstoff): $C_4H_4N_2O_3 = \left.\begin{matrix}CO''\\C_3H_2O_2''\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$, entsteht beim Erwärmen einer Lösung von Alloxantin mit concentrirter Schwefelsäure neben Parabansäure. Grosse, farblose Prismen, wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich. Zerfällt beim Erhitzen mit Alkalien in Malonsäure (S. 282) und Harnstoff, und kann daher als Malonylharnstoff betrachtet werden. — **Amidobarbitursäure (Uramil):** $C_4H_3(NH_2)N_2O_3$, bildet sich am Leichtesten durch Behandlung von Alloxantinlösung mit aufgekochter Salmiaklösung; entsteht aber auch bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Violursäure oder Nitrobarbitursäure. Weisse seideglänzende Nadeln, die sich an der Luft roth färben, unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in siedendem. Salpetersäure verwandelt sie in Alloxan; beim Kochen mit Ammoniak geht sie in Murexid über. — **Nitrobarbitursäure (Dilitursäure):** $C_4H_3(NO_2)N_2O_3 + 3H_2O$, bildet sich bei der Behandlung von Barbitursäure mit Salpetersäure. Kann übrigens auch aus Hydurilsäure erhalten werden. Farblose quadratische Prismen, die sich in Wasser mit intensiv gelber Farbe lösen. Dreibasische Säure. Auch Bromsubstitutionsderivate der Barbitursäure sind dargestellt.

Uramil.

Dilitursäure.

Parabansäure.

Parabansäure (Oxalylharnstoff): $C_3H_2N_2O_3 = \left.\begin{matrix}C_2O_2''\\CO''\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$, ist directes Oxydationsproduct der Harnsäure und des Alloxans durch Salpetersäure; bildet sich aber auch, wenn Harnsäure durch Braunstein und Schwefelsäure oxydirt wird. Krystallisirt in dünnen Blättchen und Prismen, die in Wasser und Alkohol leicht, nicht aber in Aether löslich sind, beim Erwärmen schmelzen, und bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimiren. Ihre Lösungen reagiren stark sauer und fällen aus Silbersalzen einen weissen Niederschlag. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt sie in Oxalsäure und Harnstoff. Derivate der Parabansäure sind:

Oxalursäure: $C_8H_4N_2O_4$. Das Ammoniumsalz dieser Säure entsteht, wenn man Parabansäure mit wässerigem Ammoniak erwärmt, aber auch, wenn eine ammoniakalische Lösung von Alloxantin der Luft ausgesetzt wird. Dieses Salz ist in geringer Menge im menschlichen Harne enthalten. Es ist in Wasser schwer löslich. Wird seine Lösung in Wasser mit einer Mineralsäure vermischt, so scheidet sich die Oxalursäure als ein in Wasser schwer lösliches lockeres Krystallpulver ab. Sie ist eine zweibasische Säure und bildet demgemäss zwei Reihen von Salzen. Das Silbersalz krystallisirt aus der heissen wässerigen Lösung in feinen seideglänzenden Nadeln. Kocht man die Säure für sich, oder mit Basen längere Zeit, so zerfällt sie unter Aufnahme von Wasser in Oxalsäure und Harnstoff: $C_3H_4N_2O_4 + H_2O = C_2H_2O_4 + CH_4N_2O$. — **Oxalantin**: $C_6H_4N_4O_5$, entsteht bei der Einwirkung reducirender Agentien auf Parabansäure, aber auch beim Kochen einer concentrirten Lösung von Alloxansäure. Weisses in Wasser schwer, in Alkohol unlösliches Krystallpulver. Wird durch heisse concentrirte Salpetersäure nicht zersetzt. — **Dimethylparabansäure (Cholestrophan)**: $C_3(CH_3)_2N_2O_3$, wird erhalten, wenn man das Silbersalz der Parabansäure mit Jodmethyl erhitzt, tritt aber auch als Zersetzungsproduct des Caffeïns auf. Breite silberglänzende, leicht schmelzbare, unzersetzt sublimirende Blättchen. Oxalursäure. Oxalantin. Cholestrophan.

Murexid. Purpursaures Ammonium: $C_8H_8N_6O_6 + H_2O$, ist ein Product der Einwirkung von Salpetersäure auf Harnsäure, wird aber sicherer und in reichlicherer Menge 1. beim Erhitzen von Uramil mit Quecksilberoxyd und Wasser, 2. beim Auflösen von Uramil in Ammoniak und längere Einwirkung der Luft, und 3. endlich beim Vermischen einer Lösung von Alloxan und Alloxantin mit Ammoniak gebildet. Vierseitige Prismen von prachtvoll metallisch glänzender grüner Farbe, ähnlich jener der Cantharidenflügel. Sind mit rother Farbe durchscheinend, und geben zerrieben ein dunkelrothes Pulver. In Wasser ziemlich schwierig, aber mit prachtvoll purpurrother Farbe löslich. In Kali löst es sich mit tiefvioletter Farbe. Das Murexid ist das saure Ammoniumsalz der im freien Zustande nicht bekannten Murexid.

Purpursäure: $C_8H_5N_5O_6$, welche zweibasisch ist und zwei Reihen wohlcharakterisirter Salze bildet; das Murexid ist demnach durch die Formel $C_8H_4(NH_4)N_5O_6 + H_2O$ auszudrücken. Das Kaliumsalz: $C_8H_4KN_5O_6$, beim Kochen des Ammoniumsalzes mit Salpeter erhalten, gleicht dem Ammoniumsalz. Versucht man die Purpursäure aus ihren Salzen abzuscheiden, so zerfällt sie sofort unter Wasseraufnahme in Alloxan und Uramil: $C_8H_8N_6O_6 + H_2O = C_4H_5N_3O_3 + C_4H_2N_2O_4 + NH_3$. Purpursäure.

Auf den Eigenschaften des Murexids beruht eine sehr empfindliche Methode der Erkennung der Harnsäure (Murexidreaction). Erwärmt man nämlich etwas Harnsäure oder harnsaure Salze mit mässig concentrirter Salpetersäure, so lösen sie sich unter Gasentwickelung zu einer gelben Flüssigkeit. Wird diese Lösung sehr vorsichtig und bei gelinder Wärme bis nahe zur Trockne verdunstet, so bleibt ein röthlicher Rückstand, der mit etwas Ammoniak befeuchtet, prachtvoll purpurroth wird. Befeuchtet man die rothe Masse mit Natron- oder Kalihydrat, so nimmt sie eine schön purpurblaue Farbe an. Behandelt man den Murexidreaction.

Harnsäurerückstand, statt mit Ammoniak, sogleich mit Natron- oder Kalilauge, so entsteht eine prachtvoll purpurviolette Lösung. Diese Reactionen sind sehr empfindlich.

Hydurilsäure.

Hydurilsäure: $C_8H_6N_4O_6$, entsteht unter Umständen bei der Einwirkung sehr verdünnter Salpetersäure auf Harnsäure, ausserdem aber neben Amidoessigsäure und Pseudoxanthin beim Erwärmen von Harnsäure mit concentrirter Schwefelsäure; wenn man Alloxantin mit sehr verdünnter Schwefelsäure behandelt, und wenn man Dialursäure in Lösung mit Glycerin auf 150° erhitzt. Die freie Säure krystallisirt mit 2 Mol. Krystallwasser in kleinen vierseitigen Säulen, mit 1 Mol. Krystallwasser in kleinen rhombischen Tafeln. In Wasser und Alkohol ist sie schwer löslich. Ihre Lösungen, sowie die ihrer Salze färben sich mit Eisenchlorid schön dunkelgrün. Die Säure ist zweibasisch. Rauchende Salpetersäure führt sie in Alloxan über. Als Derivate der Hydurilsäure erscheinen:

Violursäure.

Nitrosobarbitursäure. Violursäure: $C_4H_3(NO)N_2O_3 + H_2O$, bei der Einwirkung von gewöhnlicher Salpetersäure, oder von salpetriger Säure auf Hydurilsäure entstehend. Das Kaliumsalz erhält man durch Behandlung von Hydurilsäure mit salpetrigsaurem Kalium und Essigsäure in der Wärme. Aus diesem wird das Baryumsalz dargestellt und letzteres mit Schwefelsäure zerlegt. Die freie Säure krystallisirt in Rhombenoctaëdern, ist in kaltem Wasser ziemlich, in heissem leicht löslich. Beim Erwärmen mit Kalilauge spaltet sie sich in Nitrosomalonsäure (vergl. S. 283) und Harnstoff; beim Erwärmen mit Salpetersäure liefert sie Nitrobarbitursäure. Die Säure ist einbasisch. Das Kaliumsalz: $C_4H_2K(NO)N_2O_3 + 2H_2O$, krystallisirt in tiefblauen Prismen, welche sich in heissem Wasser mit veilchenblauer Farbe auflösen. Kalilauge färbt die Lösung roth. Die meisten übrigen Salze sind roth. Nitrobarbitursäure wurde bereits weiter oben beschrieben.

Pseudoharnsäure.

Pseudoharnsäure: $C_5H_6N_4O_4$. Diese von der Harnsäure durch einen Mehrgehalt von H_2O sich in der Zusammensetzung unterscheidende Säure entsteht, wenn cyansaures Kalium auf Uramil oder auf Murexid einwirkt In ersterem Falle nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Uramil}}{C_4H_5N_3O_3} + \underset{\text{Cyansaures Kalium}}{CNOK} = \underset{\text{Pseudoharnsaures Kalium}}{C_5H_5KN_4O_4}$$

Aus dem Kaliumsalze durch eine Säure abgeschieden, ist sie ein weisses, krystallinisches, in Wasser schwer lösliches Pulver. Mit Salpetersäure liefert sie leicht Alloxan, aber mit Bleisuperoxyd kein Allantoin. Die Säure ist einbasisch und liefert krystallisirbare, aber durchweg schwerlösliche Salze.

Sulfopseudoharnsäure.

Sulfopseudoharnsäure: $C_5H_6N_4SO_3$. Diese Säure bildet sich, wenn ein Gemisch von Schwefelharnstoff und Alloxan mit einer concentrirten alkoholischen Lösung von schwefliger Säure auf 100° erhitzt wird. Feine concentrisch-gruppirte Nadeln, unlöslich in Wasser und in Ammo-

niak, leicht löslich in fixen Alkalien, schwer löslich in Salzsäure, leichter in Schwefelsäure und Bromwasserstoffsäure. Aus diesen Lösungen wird sie durch Wasser gefällt. Beim Erwärmen mit fixen Alkalien wird sie unter Abspaltung von Harnstoff und Bildung von Sulfoalloxanthin oder Sulfodialursäure zersetzt. Auch beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure wird sie unter Bildung eines xanthinähnlichen Körpers zersetzt.

Für eine Anzahl Derivate der Harnsäure sind Structurformeln aufgestellt. Dieselben lassen den nahen Zusammenhang derselben mit dem Harnstoff und den Säuren der Glycolsäure- und Oxalsäurereihe nicht verkennen, und mögen deshalb untenstehend Platz finden: Structurformeln der Harnsäurederivate.

$$\begin{array}{l} NH_2 \\ | \\ CO \\ | \\ NH_2 \end{array}$$
Harnstoff

$$\begin{array}{ll} NH-&CO \\ | & | \\ CO & | \\ | & | \\ NH-&CO \end{array}$$
Parabansäure (Oxalylharnstoff)

$$\begin{array}{ll} NH-&CO \\ | & | \\ CO & CO \\ | & | \\ NH-&CO \end{array}$$
Alloxan (Mesoxalylharnstoff)

$$\begin{array}{ll} NH-&CO \\ | & | \\ CO & CO \\ | & | \\ NH-&COOH \end{array}$$
Alloxansäure

$$\begin{array}{ll} NH-&CO \\ | & | \\ CO & COOH \\ | & \\ NH_2 & \end{array}$$
Oxalursäure

$$\begin{array}{ll} NH-&CO \\ | & | \\ CO & CHOH \\ | & | \\ NH-&CO \end{array}$$
Dialursäure (Tartronylharnstoff)

$$\begin{array}{ll} NH-&CO \\ | & | \\ CO & CH_2 \\ | & | \\ NH-&CO \end{array}$$
Barbitursäure (Malonylharnstoff)

$$\begin{array}{ll} NH-&CH_2 \\ | & | \\ CO & | \\ | & | \\ NH-&CO \end{array}$$
Hydantoin (Glycolylharnstoff)

$$\begin{array}{ll} NH-&CH_2 \\ | & | \\ CO & COOH \\ | & \\ NH_2 & \end{array}$$
Hydantoinsäure

An die Harnsäure und ihre Derivate schliessen wir an:

Kynurensäure: $C_{10}H_9NO_3$.

Diese im Hundeharn vorkommende noch wenig studirte Säure krystallisirt in vierseitigen glasglänzenden Nadeln oder stellt ein lockeres weisses krystallinisches Pulver dar. Ist in Wasser schwer, in Alkohol und Aether unlöslich, löst sich aber in Mineralsäuren und in ätzenden und kohlensauren Alkalien. Beim Erhitzen schmilzt sie und zersetzt sich unter Bildung eines Oeles von dem Geruche des Benzonitrils. Das Kalium-, Calcium- und Baryumsalz krystallisiren leicht, reagiren aber alkalisch und werden wie ihre Salze überhaupt schon durch Kohlensäure zersetzt. Ueber ihre Constitution lässt sich nichts aussagen, doch ist sie der Harnsäure jedenfalls verwandt. Mit Salpetersäure und Ammoniak giebt sie die Murexidreaction nicht. Kynurensäure.

Unzweifelhafter der Harnsäure verwandt sind nachstehende organische Verbindungen:

Xanthin: $C_5H_4N_4O_2$.

Gelblichweisses Pulver, durch Reiben Wachsglanz annehmend. In kochendem Wasser, wenngleich schwierig löslich, in kaltem kaum. Die wässerigen Lösungen hinterlassen beim Abdampfen das Xanthin in Gestalt einer sich abblätternden Haut. Leicht löslich in Ammoniak, fixen Xanthin.

Alkalien und in Mineralsäuren. Ueber 150° erhitzt wird es zersetzt. Dampft man die Lösung des Xanthins in Salpetersäure kochend ein, so bleibt ein citronengelber Rückstand, der sich mit Kalilauge gelbroth färbt, welche Farbe beim Erhitzen in Violettroth übergeht. Es sind Verbindungen des Xanthins mit Schwefelsäure, mit Salzsäure, mit Salpetersäure und mit Silberoxyd dargestellt, welche aber leicht zersetzbar sind. Die Lösung des Xanthins in Salpetersäure giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen Niederschlag von Xanthinsilberoxyd, $C_5H_4N_4O_2,Ag_2O$, der sich beim Kochen löst, beim Erkalten aber wieder herausfällt. In Berührung mit Wasser und Fermenten verwandelt sich das Xanthin in Harnsäure.

Bestandtheil seltener Harnsteine.

Vorkommen. Hauptbestandtheil gewisser seltener Harnsteine, ausserdem auch im Harn und mehreren Organen und Geweben des Thierkörpers, namentlich im Fleische der Säugethiere und Fische nachgewiesen. kann künstlich aus Sarkin und Guanin sowie durch Reduction der Harnsäure mittelst Natriumamalgam erhalten werden. Aus den Harnsteinen, in denen es enthalten ist, gewinnt man es, indem man dieselben mit Kalilauge in der Wärme behandelt, und aus der so erhaltenen Lösung dasselbe durch einen Strom von Kohlensäure niederschlägt.

Pseudoxanthin.

Beim Erhitzen von Harnsäure mit concentrirter Schwefelsäure entsteht neben Amidoessigsäure und Hydurilsäure ein dem Xanthin isomerer Körper Pseudoxanthin, der mit dem Xanthin auch in den meisten Eigenschaften übereinstimmt, sich aber darin unterscheiden soll, dass er weder mit Salzsäure noch mit Salpetersäure krystallisirbare Verbindungen liefert.

Hypoxanthin. Sarkin: $C_5H_4N_4O$.

Hypoxanthin.

Farblose, mikroskopische Krystallnadeln, sich aus heiss bereiteten Lösungen beim Erkalten in weissen Flocken absetzend. In kaltem Wasser schwer, in kochendem leichter löslich, so gut wie unlöslich in Alkohol und Aether. In Alkalien und verdünnten Mineralsäuren ohne Zersetzung löslich. Aus den alkalischen Lösungen wird es schon durch Kohlensäure gefällt. Beim Erhitzen über 150° zersetzt es sich unter Bildung von Cyanwasserstoff und Cyansäure. Giebt mit Salpetersäure abgedampft eine ähnliche Reaction wie das Xanthin, vereinigt sich mit Säuren zu leicht krystallisirbaren Salzen, aber auch mit Basen, Salzen und Platinchlorid. In der ammoniakalischen Lösung entsteht auf Zusatz von salpetersaurem Silber ein Niederschlag von Silberoxyd-Sarkin, $C_5H_4N_4O$, Ag_2O, welcher sich in heisser Salpetersäure löst, aber in Ammoniak unlöslich ist. Aus der heissen salpetersauren Lösung scheidet sich salpetersaures Silberoxyd-Sarkin, $C_5H_4N_4O, AgNO_3$, als eine in Wasser völlig unlösliche, in weissen Nadeln krystallisirende Verbindung aus.

Bestandtheil des Fleisches u. mehrerer Drüsen.

Vorkommen. Bestandtheil des Fleisches des Ochsen, Pferdes und des Hasen, ausserdem in mehreren Drüsen, meist von Xanthin begleitet nachgewiesen. Wird aus dem Fleische auf einem sehr umständlichen Wege dargestellt, aber auch durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Harnsäure oder Xanthin gebildet.

Hypoxanthin und Xanthin sind, wie aus ihrem Verhalten hervorgeht, der Harnsäure sehr nahe verwandt. Sie gehören derselben Oxydationsreihe an, wie ihre Formeln ohne Weiteres ergeben:

Hypoxanthin	$C_5H_4N_4O$
Xanthin	$C_5H_4N_4O_2$
Harnsäure	$C_5H_4N_4O_3$

Die Möglichkeit, Harnsäure durch reducirende Agentien in Xanthin und Hypoxanthin überzuführen, ist daher ohne Weiteres verständlich.

Guanin: $C_5H_5N_5O$.

Weisse, bis gelblichweisse amorphe Masse, geruch- und geschmacklos, in Wasser, Alkohol und Aether beinahe unlöslich, leicht löslich aber in Säuren und Alkalien. Erst beim Erhitzen über 200° sich zersetzend. Die salpetersaure Lösung abgedampft, hinterlässt einen citronengelben Rückstand, der sich in Kali und Ammoniak mit tiefgelbrother Farbe löst; er enthält Xanthin und eine gelbe Nitroverbindung. Auch durch salpetrige Säure wird es leicht in Xanthin verwandelt. Bei der Behandlung mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure liefert es Guanidin (s. unten), Parabansäure und Kohlensäure; als secundäre Producte Xanthin, Oxalursäure, Harnstoff und Oxalsäure. Verbindet sich mit Säuren, mit Basen und mit Salzen. Die salzsaure Verbindung liefert mit Platinchlorid orangegelbe Krystalle der Doppelverbindung: $2(C_5H_5N_5O)$ $2HCl, PtCl_4 + 4H_2O$. Guanin.

Vorkommen. Bestandtheil des Guano: der Excremente gewisser an den Küsten von Peru und Afrika auf mehreren Inseln nistender Vögel, welche als Dünger in den Handel gebracht werden. Ausserdem Hauptbestandtheil der Spinnenexcremente; in der Leber und Bauchspeicheldrüse des Ochsen, in den Schuppen des Weissfisches nachgewiesen, und wie es scheint, bei den Schweinen im Fleische derselben pathologische Concretionen bildend.

Aus dem Guano stellt man es dar, indem man selben mit Kalkmilch kocht, das Filtrat mit Salzsäure neutralisirt, und den sich ausscheidenden Niederschlag mit Salzsäure kocht. Harnsäure bleibt dabei ungelöst, während sich aus dem Filtrat salzsaures Guanin ausscheidet, welches man in Wasser löst und mit Ammoniak aus der Lösung des Guanin fällt.

Guanidin: $CH_5N_3 = \begin{matrix} NH_2 \\ | \\ CNH \\ | \\ NH_2 \end{matrix}$

Dieser zum Cyanamide, zum Harnstoff und zum Biuret in gleich naher Beziehung stehende Körper entsteht, und daher sein Name, bei der Einwirkung von chlorsaurem Kalium und Salzsäure auf Guanin, wird aber viel leichter auf verschiedenen anderen Wegen erhalten: so durch Einwirkung von Ammoniak auf Chlorpikrin (s. S. 101), durch Einleiten von Chlorcyan in wässeriges Ammoniak und Erhitzen des so gebildeten Guanidin.

Cyanamides mit dem entstandenen Salmiak in zugeschmolzenen Röhren; durch Einwirkung von Jodcyan auf alkoholisches Ammoniak unter verstärktem Drucke und in höherer Temperatur, durch Einwirkung von Salzsäuregas auf Biuret (s. S. 412) und endlich als Nebenproduct bei der Einwirkung von Ammoniak auf Carbonylchlorür. Krystallinische stark alkalische, ätzend schmeckende Masse, aus der Luft Wasser und Kohlensäure anziehend. Einsäurige Base, mit 1 Mol. Säure krystallisirbare Salze, mit Platinchlorid eine krystallisirbare Doppelverbindung bildend.

Methylguanidin: (Methyluramin) $C_2H_7N_3 = \begin{array}{c} NHCH_3 \\ | \\ CNH \\ | \\ NH_2 \end{array}$,

Methyl-guanidin. ein Zersetzungsproduct des unten abzuhandelnden Kreatins, ist eine ätzende, stark alkalische krystallinische und an der Luft zerfliessliche Masse, treibt das Ammoniak aus seinen Salzen aus, ist demnach eine starke Base und liefert mit Säuren krystallisirbare Salze. Beim Erhitzen mit Kali liefert es neben Ammoniak Methylamin und kann synthetisch durch Erhitzen von Cyansäure mit salzsaurem Methylamin in alkoholischer Lösung dargestellt werden.

Glycocyamin (Guanidinessigsäure): $C_3H_7N_3O_2 = \begin{array}{c} NHCH_2COOH \\ | \\ CNH \\ | \\ NH_2 \end{array}$.

Glyco-cyamin. Bildet sich durch directe Vereinigung von Amidoessigsäure mit Cyanamid. Farblose Krystalle, in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich, in Alkohol unlöslich. Verbindet sich mit Säuren und mit Basen zu salzartigen Verbindungen.

Kreatin. Methylguanidinessigsäure:

$$C_4H_9N_3O_2 = \begin{array}{c} N(CH_3)CH_2COOH \\ | \\ CNH \\ | \\ NH_2 \end{array}.$$

Kreatin. Farblose, durchsichtige, schiefe rhombische Säulen, bei 100° 1 Mol. Krystallwasser verlierend. Schwer löslich in kaltem, leichter in kochendem Wasser, sich aus dieser Lösung aber beim Erkalten wieder ausscheidend. In verdünntem Weingeist etwas löslich, unlöslich aber in absolutem Alkohol. Die Lösungen reagiren neutral, schmecken schwach bitter und zersetzen sich unter Schimmelbildung sehr leicht. Beim Erhitzen wird es zersetzt. Mit Säuren erwärmt, zerfällt es in Kreatinin und Wasser; mit Barytwasser gekocht in Harnstoff, Methylamidoessigsäure (Sarkosin S. 208) und in Methylhydantoin, $C_4H_6N_2O_2$. Beim Kochen mit Quecksilberoxyd liefert es Oxalsäure, Kohlensäure und Methylguanidin. Verbindet sich mit Säuren zu wenig beständigen sauer reagirenden Salzen.

Ist ein wesentlicher Bestandtheil des Muskelgewebes. Vorkommen. Kreatin ist ein wesentlicher Bestandtheil der gestreiften und glatten Muskelfasern, daher auch im Fleischextract enthalten;

ausserdem im Harne, im Gehirn, Blut und in der Amniosflüssigkeit nachgewiesen.

Bildung und Darstellung. Das Kreatin kann synthetisch durch directe Einwirkung von Methylamidoessigsäure (Sarkosin) auf Cyanamid dargestellt werden:

$$\underset{\text{Sarkosin}}{C_3H_7NO_2} + \underset{\text{Cyanamid}}{CH_2N_2} = \underset{\text{Kreatin}}{C_4H_9N_3O_2}$$

Wird aber am Zweckmässigsten aus Fleisch nach folgender Methode erhalten:

Fein zerhacktes Fleisch wird mit kaltem Wasser möglichst vollständig extrahirt, der Auszug zur Abscheidung des Albumins aufgekocht, das Filtrat mit Barytwasser zur Entfernung der Phosphorsäure versetzt, und die von dem Barytniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit zur Syrupsconsistenz verdunstet. Das auskrystallisirende Kreatin wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt.

Glycolylguanidin. Glycocyamidin: $C_3H_5N_3O = HNC\begin{matrix}NH & CH_2\\ | & |\\ NH & -CO\end{matrix}$.

Das salzsaure Salz dieser Base entsteht beim Erhitzen von salzsaurem Glycocyamin auf 160°. Die aus der salzsauren Verbindung abgeschiedene freie Base stellt zerfliessliche Krystalle von alkalischer Reaction dar. Liefert mit Säuren krystallisirbare Salze, mit Platinchlorid eine krystallisirbare Doppelverbindung. Glycocyamidin.

Kreatinin (Glycolylmethylguanidin): $C_4H_7N_3O = H{\cdot}NC\begin{matrix}N(CH_3)CH_2\\ | \quad\quad |\\ NH - CO\end{matrix}$

Bestandtheil des Harns des Menschen, Hundes, Pferdes und Kalbes, und Zersetzungsproduct des Kreatins. Kreatinin.

Farblose Prismen, viel leichter löslich in Wasser als Kreatin, aber auch löslich in siedendem Alkohol, woraus es beim Erkalten der Lösungen herausfällt. Die Lösungen reagiren stark alkalisch und schmecken wie verdünntes Ammoniak. Starke Salzbase, welche das Ammoniak aus seinen Salzen austreibt, und mit Säuren wohlcharakterisirte krystallisirbare Salze, mit Platinchlorid ein Doppelsalz liefert. In Berührung mit Basen, namentlich mit Kalk geht das Kreatinin, welches sich von Kreatin durch einen Mehrgehalt von 1 Mol. Wasser unterscheidet, in dieses über. Beim Erhitzen mit Barythydrat und mit Quecksilberoxyd liefert es dieselben Producte wie das Kreatin. Ausser mit Säuren verbindet es sich auch mit einigen Salzen. Von diesen Verbindungen ist für die Erkennung des Kreatinins wichtig:

Kreatinin-Chlorzink: $2(C_4H_7N_3O), Zn''Cl_2$, ein körnig krystallinisches, in Wasser schwer, in Alkohol nicht lösliches Pulver, welches man durch Fällung einer Kreatinlösung mit einer concentrirten Lösung von

Chlorzink erhält. In Salzsäure löst es sich zu einer krystallisirbaren, leicht löslichen, salzsauren Verbindung auf, aus welcher durch essigsaures Natrium wieder Kreatinin-Chlorzink gefällt wird.

Bei der Behandlung mit Jodäthyl liefert das Kreatinin Aethylkreatinin: $C_4H_6(C_2H_5)N_3O$; durch eine abermalige Behandlung mit Jodäthyl findet eine weitere Substitution nicht mehr statt.

Darstellung. Am Leichtesten erhält man Kreatinin, wenn man Kreatin im Wasserbade mit verdünnter Schwefelsäure abdampft. Schwefelsaures Kreatinin, welches im Rückstande bleibt, wird durch kohlensaures Baryum zersetzt. Aus dem Harne gewinnt man es, indem man denselben mit Kalkmilch fällt, das Filtrat im Wasserbade verdunstet, und den Rückstand mit Chlorzink fällt. Das gefällte Kreatinin-Chlorzink wird mit Bleioxydhydrat gekocht und das Filtrat eingedampft, wobei ein Gemenge von Kreatin und Kreatinin zurückbleibt, aus welchem man das Kreatinin durch kochenden Alkohol auszieht.

Carnin: $C_7H_8N_4O_3 + H_2O$.

Carnin. Im amerikanischen Fleischextract aufgefunden. Kreideweisse mikroskopische Kryställchen, schwer löslich in kaltem, völlig löslich in kochendem Wasser, beim Erkalten aus der Lösung herausfallend, unlöslich in Alkohol und Aether. Schmeckt schwach bitter, reagirt vollkommen neutral und wird beim Erhitzen zersetzt. Verbindet sich ähnlich dem Sarkin mit Säuren, Basen und Salzen. Die Verbindung mit salpetersaurem Silber ist nach der Formel $2(C_7H_8N_4O_3), AgNO_3$ zusammengesetzt. Bei der Behandlung mit gesättigtem Bromwasser geht es in bromwasserstoffsaures, bei der Behandlung mit Salpetersäure in salpetersaures Sarkin über.

Carnin wurde aus Fleischextract in folgender Weise dargestellt. Die wässerige Lösung des Extractes wurde mit Barytwasser ausgefällt, das Filtrat mit Bleiessig gefällt, der Bleiniederschlag wiederholt mit Wasser ausgekocht, der Auszug mit Schwefelwasserstoff entbleit, vom Schwefelblei abfiltrirt und das Filtrat, auf ein kleines Volumen eingedampft, mit einer concentrirten Auflösung von salpetersaurem Silber versetzt. Der Niederschlag: die Silberverbindung des Carnins, wird zur Trennung von Chlorsilber mit Ammoniak gewaschen, und durch Schwefelwasserstoff zersetzt.

Theobromin: $C_7H_8N_4O_2$.

Theobromin. Diese, ihrer Formel nach dem Carnin nahe verwandte schwache Salzbase ist in den Cacaobohnen, den Samen des Cacaobaums (*Theobroma Cacao*) enthalten.

Weisses krystallinisches Pulver, von schwach bitterem Geschmack, wenig löslich in Wasser, kaum in Alkohol und Aether, zum Theil unzersetzt sublimirbar. Verbindet sich mit Säuren und mit Basen. Behandelt man Theobromin-Silber, $C_7H_7AgN_4O_2$, welches man durch Fällung einer ammoniakalischen Auflösung des Theobromins mit salpetersaurem Silber erhält, bei höherer Temperatur mit Jodmethyl, so verwandelt es

sich in das unten zu beschreibende **Caffeïn**. Mit Kali erhitzt, liefert es Methylamin.

Man erhält das Theobromin aus den Cacaobohnen, indem man den wässerigen Auszug derselben mit essigsaurem Blei fällt, filtrirt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff entbleit, hierauf verdunstet und aus dem Rückstande das Theobromin durch absoluten Alkohol auszieht.

Caffeïn (Theïn): $C_8H_{10}N_4O_2 + H_2O$.

Bestandtheil der Kaffeebohnen und Kaffeeblätter, der Blätter des Thees, des Paraguay-Thees (*Ilex paraguayensis*) und der Guarana: eines Präparates aus den Früchten von *Paullinia sorbilis*. Thee enthält bis zu 6 Proc., der Kaffee nur $^1/_2$ Proc.

Seideglänzende, sehr dünne Prismen von schwach bitterlichem Geschmack, in kaltem Wasser und Alkohol schwer, in heissem leichter löslich. Verliert bei 100° das Krystallwasser, schmilzt bei 225° und sublimirt in höherer Temperatur unzersetzt. Sehr schwache Salzbase, welche sich mit Säuren zu krystallisirbaren Salzen vereinigt, die aber schon durch Wasser zersetzt werden. Auch mit einigen Salzen vereinigt es sich. Durch Einwirkung von Chlor oder von Salpetersäure wird es unter gleichzeitiger Bildung von **Blausäure** und **Methylamin** in **Amalinsäure**: $C_8H_7N_2O_4$, verwandelt; schwer lösliche Krystalle, welche durch Alkalien veilchenblau, durch Ammoniak bei Gegenwart von Luft violett gefärbt werden. Die Ammoniakverbindung löst sich in Wasser mit der Farbe des Murexids auf. Die Auflösungen der Säure färben die Haut roth. Die Amalinsäure kann als **Tetramethylalloxantin**, $C_8(CH_3)_4N_4O_7$, betrachtet werden. Durch längere Einwirkung von Chlor geht sie in **Dimethylparabansäure** (Cholestrophan S. 419) über.

Caffeïn.

$C_{12}H_{12}N_4O_7$

Beim Erhitzen mit Kalkhydrat liefert das Caffeïn Methylamin, durch Barytwasser geht es bei längerem Kochen unter Aufnahme von Wasser und Abgabe von Kohlensäure in eine starke leicht lösliche nicht krystallisirbare Base: **Caffeïdin**, $C_7H_{12}N_4O$, über. Letzteres noch länger mit Barythydrat gekocht, liefert unter anderen Producten **Methylamidoessigsäure** (Sarkosin). Die Wirkungen des Thees und Kaffees scheinen zum Theile vom Caffeïn bedingt zu sein.

Bildung und Darstellung. Man erhält Caffeïn aus dem Theobromin durch Behandlung der Silberverbindung des letzteren mit Jodmethyl (s. oben); es kann daher als **Methyltheobromin**, $C_7H_7(CH_3)N_4O_2$, betrachtet werden. Aus dem Thee erhält man es, indem man den wässerigen Auszug desselben mit Bleiessig fällt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff entbleit und zur Krystallisation abdampft. Auch durch Sublimation eines Theeextractes aus einem passenden Sublimationsapparate lässt es sich mit Vortheil gewinnen.

Betrachtungen über die Structur der vorstehenden Verbindungen.

Sowie die eigentlichen Harnsäurederivate zum grossen Theile als substituirte Harnstoffe aufgefasst werden können, wie dieses S. 421 durch einige Structurformeln erörtert wurde, so lassen sich die an das Guanidin sich anschliessenden Verbindungen als substituirte Guanidine betrachten, wie aus den gegebenen Structurformeln deutlich wird. Aber auch diese Verbindungen, namentlich Guanin, Xanthin, Sarkin, Carnin, Theobromin und Caffeïn stehen zur Harnsäure, und demgemäss auch zum Harnstoff in verwandtschaftlicher Beziehung, wie aus ihren Zersetzungsproducten unzweifelhaft hervorgeht. Von besonderem physiologischen Interesse ist es, dass die Zersetzungsproducte des Caffeïns, des wirksamen Bestandtheils des Thees und Kaffees mit jenen der Harnsäure, so grosse Uebereinstimmung darbieten. Die nahen Beziehungen einiger dieser Verbindungen zur Harnsäure und zum Harnstoff hat man durch nachstehende Structurformeln auszudrücken versucht:

$$\begin{array}{ccc} NH_2 & NH(CN) & NH(CN) \\ | & | & | \\ CO & CO & CO \\ | & | & | \\ NH_2 & N(CN)CH_2COOH & N(C_2H_3)(CN) \\ \text{Harnstoff} & \text{Harnsäure} & \text{Sarkin} \end{array}$$

$$\begin{array}{cc} N(CN)(CH_3) & N(CN)(CH_3) \\ | & | \\ CO & CO \\ | & | \\ N(CN)C_2H_5CO & N(CN)C_3H_7CO \\ \text{Theobromin} & \text{Caffeïn} \end{array}$$

Bisher völlig isolirt steht, aber am Passendsten hier anzureihen kommt:

Cystin: $C_4H_7NSO_2$.

Ein Bestandtheil sehr seltener Harn- und Nierensteine, aber auch als Harnsediment und Bestandtheil einiger Drüsen nachgewiesen.

Cystin.

Farblose durchsichtige, sechsseitige Tafeln und Blätter, unlöslich in den indifferenten Lösungsmitteln, löslich in Säuren und in Alkalien, nicht in kohlensaurem Ammoniak. Aus seinen sauren Auflösungen wird es durch kohlensaures Ammoniak, aus seinen alkalischen durch Essigsäure gefällt. Beim Erhitzen zersetzt es sich; mit einer Auflösung von Bleioxyd in Aetzkali gekocht, wird es unter Abscheidung von Schwefelblei zersetzt. Mit Säuren bildet es salzartige leicht zersetzbare Verbindungen. Seine nähere Constitution ist unbekannt.

Aus Cystinblasensteinen stellt man das Cystin dar, indem man dieselben mit kaustischem Kali behandelt, und die kalische Lösung kochendheiss mit Essigsäure übersättigt, wobei beim Erkalten das Cystin allmählich herausfällt.

Sechster Abschnitt.

Aromatische Verbindungen.

Allgemeines darüber.

Unter dieser Bezeichnung fasst man eine grosse Zahl organischer Verbindungen zusammen, die sich von den bis nun abgehandelten vorzugsweise durch das Verhältniss ihres Kohlen- und Wasserstoffgehaltes unterscheiden.

Es sind kohlenstoffreiche und wasserstoffarme Verbindungen.

Während bei den sogenannten Fettkörpern, worunter man gegenwärtig nicht nur die Fette selbst und die fetten Säuren, sondern auch die ein- und mehrwerthigen Alkohole mit ihren Derivaten, und überhaupt alle bisher abgehandelten Verbindungen begreift, der Wasserstoff gegenüber dem Kohlenstoff sehr hervortritt, diese Verbindungen daher mehr oder weniger wasserstoffreiche sind, haben wir es bei den aromatischen Verbindungen mit sehr kohlenstoffreichen und relativ wasserstoffarmen zu thun. Nachfolgende Zusammenstellung von gesättigten Kohlenwasserstoffen der Methanreihe und der aromatischen Verbindungen erläutert das Gesagte.

Fette Verbindungen:	Aromatische Verbindungen:
C_6H_{14} = Hexan	C_6H_6 = Benzol
C_7H_{16} = Heptan	C_7H_8 = Toluol
$C_{10}H_{22}$ = Dekatan	$C_{10}H_8$ = Naphtalin

Betrachtet man die sogenannten aromatischen Kohlenwasserstoffe, welche unzweideutig als gesättigte Moleküle erscheinen, vom Standpunkte der Bindungsweise der Elementaratome, so ergiebt sich, dass die Anzahl der Wasserstoffatome, welche sie enthalten, immer viel geringer ist als sie sein müsste, wenn die Kohlenstoffatome sich nur mit je einer Verwandtschafts-

einheit binden würden. Es müssen daher in diesen Kohlenwasserstoffen verdichtete Kohlenstoffkerne angenommen werden, bei welchen die gegenseitige Verlöthung der Kohlenstoffatome eine innigere ist, und mit mehr wie einer Verwandtschaftseinheit erfolgt.

Sie enthalten verdichtete Kohlenstoffkerne.

So wie bei der grossen Classe der Fettkörper sind auch bei den aromatischen Verbindungen Isomerien in grosser Zahl bereits nachgewiesen, aber in noch viel grösserer durch die Theorie angedeutet. Bei keiner anderen Classe organischer Verbindungen ist die Zahl der möglichen Isomerien eine nur annähernd gleich grosse, und ist es daher hier gerade unabweisbar, zur Deutung der Constitution auf die Elemente selbst zurückzugehen. Alle aromatischen Verbindungen lassen sich sehr übersichtlich darstellen und ungezwungen deuten, wenn man mit Kekulé in ihnen einen gemeinschaftlichen verdichteten Kohlenstoffkern annimmt. Dieser Kern ist im

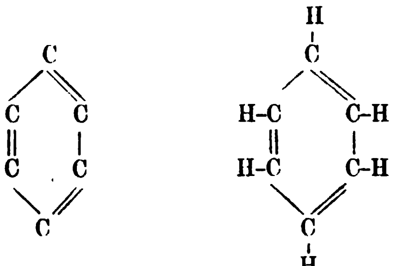
Die Isomerien der aromatischen Verbindungen sind ausserordentlich zahlreich.

Theorie von Kekulé.

Benzol: C_6H_6,

einem gesättigten aromatischen Kohlenwasserstoffe des leichten Steinkohlentheeröles enthalten. In diesem Kohlenwasserstoffe sind von den 24 Valenzen der 6 Atome Kohlenstoff 18 zur gegenseitigen Bindung verbraucht und die übrigen 6 durch Wasserstoff gesättigt. Am wahrscheinlichsten ist nun die Annahme, dass an jedem Kohlenstoffatome sich ein Wasserstoffatom angelagert findet; unter dieser Voraussetzung kann man annehmen, dass die Bindung der 6 Kohlenstoffatome alternirend durch je eine und durch je zwei Valenzen erfolge, und dadurch ein in sich geschlossener Ring entstehe, wo dann der Kohlenstoffkern des Benzols und das Benzol selbst nachstehende graphische Gestalt gewinnen:

Sie leitet alle aromatischen Verbindungen vom Benzol C_6H_6 ab.



Alle aromatischen Verbindungen lassen sich unter diesen Voraussetzungen durch Vertretung der 6 Wasserstoffatome des Benzols durch andere Elementaratome oder durch Atomgruppen, oder endlich durch Vereinigung mehrerer Benzolkerne ungezwungen ableiten.

Die aromatischen Verbindungen lassen sich zweckmässig in drei Gruppen bringen. Diese Gruppen sind:

I. Derivate des Benzols und der ihm homologen Kohlenwasserstoffe.

II. Derivate von Kohlenwasserstoffen, welche ohne dem Benzol homolog zu sein, ebenfalls als substituirte Benzole aufzufassen sind.

III. Aromatische Verbindungen, in welchen zwei oder mehrere Benzolgruppen so mit einander verkettet sind, dass sie gewisse Kohlenstoffatome gemeinsam besitzen.

Die ziemlich willkürliche Bezeichnung: aromatische Verbindungen rührt davon her, weil viele davon durch aromatische Gerüche ausgezeichnet sind. Einige davon sind Producte des Lebensprocesses von Pflanzen und Thieren. Zahlreiche aromatische Verbindungen werden aber bei der trockenen Destillation organischer Stoffe, namentlich aber auch des Holzes und der fossilen Kohlen gebildet, und sind daher in dem bei der Leuchtgasfabrikation als Nebenproduct abfallenden Steinkohlentheeröles besonders reichlich enthalten.

Erste Gruppe.

Derivate des Benzols und der ihm homologen Kohlenwasserstoffe.

Legt man der Betrachtung des Benzols die Kekulé'sche Ringformel zu Grunde, so ergiebt sich nach den uns von den Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe her geläufigen Prämissen bereits die Möglichkeit zahlreicher Derivate. Allgemeine Betrachtungen.

1. Die Wasserstoffatome des Benzols können durch Chlor, Brom, Jod und Fluor ersetzt werden: Chlor-, Brom-, Jod- und Fluorsubstitutionsderivate des Benzols. Systematik der Benzolderivate.

2. Die Wasserstoffatome des Benzols sind durch den Wasserrest OH, Hydroxyl, substituirbar. Für jedes austretende Wasserstoffatom kann ein zweiwerthiges Sauerstoffatom in den Benzolkern eintreten, welches dann aber nur mit einer seiner beiden Valenzen an das Kohlenstoffatom gebunden, ein Wasserstoffatom mit in das Molekül einführt: Oxybenzole oder Phenole.

3. In ganz analoger Weise kann der Wasserstoff des Benzols durch den Schwefelwasserstoffrest SH ersetzt werden; oder es können wohl auch zwei Benzolreste durch ein zweiwerthiges Schwefelatom verankert werden: Sulfoderivate des Benzols.

4. Für jedes austretende Wasserstoffatom des Benzols kann sich der Schwefelsäurerest SO_3H, oder der Schwefligsäurerest SO_2H an den Benzolkern anlagern, und so eine Reihe von Derivaten entstehen: Sulfonsäuren des Benzols.

5. Sowie durch Chlor, Brom, Jod etc. müssen die Wasserstoffatome des Benzols auch durch Nitroyl: NO_2, vertretbar sein und so Nitroderivate des Benzols gebildet werden. Die Art der Anlagerung der Atomgruppe NO_2 an den Benzolkern ist durch die Structur des Benzols bedingt. Da sich an jedem Kohlenstoffatom nur ein Wasserstoffatom befindet, so kann das dreiwerthige Stickstoffatom sich an den Benzolkern

anlagernd nur mit *einer* seiner Valenzen an den Kohlenstoff gebunden werden, und zwei zweiwerthige Sauerstoffatome derart in das Molekül einführen, dass die zwei noch freien Valenzen des Stickstoffatoms durch zwei von den vier Valenzen der beiden Sauerstoffatome gesättigt werden, die zwei weiteren Valenzen der Sauerstoffatome aber zu ihrer wechselseitigen Verlöthung verbraucht werden. Also:

$$C_6H_5 - N\begin{cases}O\\O\end{cases}\!\!> \quad \text{oder}$$

6. Wenn die Wasserstoffatome des Benzols durch den Ammoniakrest NH_2 (Amid) ersetzt werden, entstehen die *Amidoderivate des Benzols.*

7. Wenn ein vierwerthiges Kohlenstoffatom für *ein* Wasserstoffatom in das Benzol eintritt, so können die dann noch freien drei Valenzen des ersteren durch Wasserstoff gesättigt sein und so die *Methylgruppe* eintreten. Die sämmtlichen Wasserstoffatome des Benzols können auf diese Weise allmählich durch CH_3 (*Methyl*) substituirt werden und so die *dem Benzol homologen Kohlenwasserstoffe* entstehen. In ganz analoger Weise können aber auch *andere einwerthige Alkoholradicale* in den Benzolkern eingeführt werden, woraus *Kohlenwasserstoffe* hervorgehen, die ebenfalls als substituirte Benzole angesehen werden müssen. Durch ein vierwerthiges Kohlenstoffatom kann weiterhin die Atomgruppe CH_2OH, die Atomgruppe COH und die Carboxylgruppe CO.OH eingeführt werden: *Aromatische Alkohole, aromatische Aldehyde, aromatische Säuren.*

Neben diesen Derivaten sind aber noch *zwei Reihen* derselben zu erwähnen, welche den aromatischen Verbindungen eigenthümlich und durch die Structur des Benzols bedingt sind, nämlich die *Chinone* und die *Azoverbindungen.*

8. Die Vertretung *zweier* Wasserstoffatome des Benzols durch *ein* zweiwerthiges Sauerstoffatom, ein bei den Fettkörpern so häufiger Fall, ist der Theorie nach bei der eigenthümlichen Stellung der Kohlenstoffatome des Benzols, von denen jedes nur *ein* Wasserstoffatom angelagert hält, nicht wohl denkbar. Wohl aber können *zwei benachbarte* Wasserstoffatome des Benzols in der Art *durch zwei Sauerstoffatome* ersetzt werden, dass sich dieselben mit je zwei ihrer Valenzen *unter sich selbst* binden; z. B.: $C_6H_4\begin{cases}O\\O\end{cases}\!\!>$. Derartige Derivate heissen *Chinone.*

9. Durch gewisse Reactionen erhält man aus dem Benzol Derivate, in welchen *zwei Benzolreste* durch *zwei dreiwerthige* Stickstoffatome in der Weise verkettet sind, dass von jedem Stickstoffatome zwei Valenzen zur gegenseitigen Bindung verbraucht sind, während die dritte Valenz

jedes Stickstoffatoms mit je einem Benzolreste in directer Bindung steht: Azoverbindungen; z. B. Azobenzol:

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ N \\ \| \\ N \\ | \\ C_6H_5 \end{array}$$

Aehnlich den Azoverbindungen constituirt ist eine Reihe von Verbindungen, in welchen mit einem Benzolrest C_6H_5 zwei durch doppelte Bindung unter sich vereinigte Stickstoffatome zusammenhängen. Bei diesen Verbindungen ist eine Valenz der beiden Stickstoffatome ungesättigt: Diazoverbindungen; z. B.:

$C_6H_5 - N = N -$ Diazobenzol

$C_6H_5 - N = N - NO_3$ Salpetersaures Diazobenzol

10. Führt ein an den Benzolkern sich anlagerndes Kohlenstoffatom ein dreiwerthiges Stickstoffatom in das Molekül ein, so resultiren die aromatischen Nitrile oder Benzolcyanide; ist es dagegen ein fünfwerthiges Stickstoffatom, welches ein vierwerthiges Kohlenstoffatom einführt, so erhält man die aromatischen Isonitrile oder Carbylamine (vgl. S. 384). Sowie Methyl, Aethyl u. s. w. lässt sich endlich der als einwerthiges Radical fungirende Benzolrest, C_6H_5' selbst (früher als Phenyl bezeichnet) in die Moleküle der Cyansäure und Isocyansäure, der Sulfocyansäure und Isosulfocyansäure, in die Molecüle des Carbamides und der Carbaminsäure, des Sulfocarbamides und der Sulfocarbaminsäure einführen: man erhält so Cyanate und Isocyanate, Sulfocyanate und Isosulfocyanate des Phenyls (aromatische Senföle), aromatische Harnstoffe (Anilide) u. s. w.

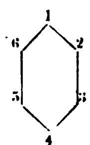
Es bedarf schliesslich kaum noch der Erwähnung, dass in den Oxy-Sulfo-Amidoderivaten, den Nitroderivaten, den Sulfonsäuren etc. des Benzols, die unersetzt gebliebenen Wasserstoffatome durch Chlor, durch andere Atome und Atomgruppen, als die im Moleküle bereits enthaltenen ebenfalls vertreten werden können. Ergiebt sich aus den vorstehenden Betrachtungen schon eine grosse Mannigfaltigkeit der Benzolderivate, so wächst ihre Anzahl geradezu ins Grosse durch die in der Structur des Benzols begründeten, von der Theorie vorauszusehenden Isomerien.

Deutung der Isomerien.

Es sind vorzugsweise zwei Verhältnisse, durch welche zahlreiche in der aromatischen Reihe nachgewiesene Isomerien ihre ungezwungenste Deutung finden:

1. Die relative Stellung der die Wasserstoffatome des Benzols substituirenden Atome oder Atomgruppen. Nimmt man an, dass die sechs Wasserstoffatome des Benzols, jedes derselben mit einem Kohlenstoffatom direct verbunden und symmetrisch gestellt, unter sich auch wirklich völlig gleichwerthig sind, und denkt man sich eines derselben durch Atome, oder Atomgruppen als Seitenketten: durch

Chlor, Hydroxyl, Methyl, Carboxyl, den Rest der Schwefelsäure etc. ersetzt, so ist natürlich nur je ein derartiges Substitutionsderivat theoretisch möglich; dasselbe gilt für die fünffach substituirten Benzole, in welchen das unersetzte Wasserstoffatom zu den substituirten stets die gleiche Stellung einnimmt. Sind es dagegen zwei Wasserstoffatome, die substituirt werden, so erscheinen bereits drei Isomerien theoretisch möglich: a. Es werden zwei benachbarte Wasserstoffatome substituirt; b. es werden die Wasserstoffatome von zwei Kohlenstoffatomen ersetzt, die durch eine Gruppe CH von einander getrennt sind; c. es werden die Wasserstoffe von zwei Kohlenstoffatomen ersetzt, die durch zwei Gruppen CH von einander getrennt sind, oder was dasselbe ist, zwischen denen sich zwei unersetzte Wasserstoffatome befinden. Diese Verhältnisse werden am Uebersichtlichsten durch das nachfolgende, den Benzolring repräsentirende Sechseck erläutert, in welchem die sechs Ecken die sechs Wasserstoffatome andeuten, und die beistehenden Zahlen in leicht verständlicher Weise die Stellung der substituirten Wasserstoffatome anzugeben erlauben:



Hat man Grund, anzunehmen, dass in Disubstitutionsderivaten die substituirten Wasserstoffatome die Stellung 1, 2; oder 1, 6 (3, 4; 4, 5 etc.) einnehmen, so bezeichnet man diese Derivate als *Orthoderivate*. Nehmen sie die Stellung 1, 3; 2, 4; 1, 5 ein, so bezeichnet man sie als *Metaderivate*, und glaubt man ihnen die Stellung 1, 4; 2, 5; 3, 6 zuweisen zu sollen, so werden sie als *Paraderivate* bezeichnet.

Eine gleiche Betrachtung ergiebt, dass durch die Ersetzung von drei Wasserstoffatomen durch drei gleiche Atome oder Atomgruppen ebenfalls drei isomere Derivate (1, 2, 3; 1, 2, 4; 1, 3, 5) entstehen können, und dass die Zahl der möglichen Isomerien in diesem Falle noch beträchtlich grösser wird, wenn die drei Atome oder Atomgruppen verschiedene sind. Bei vierfacher Substitution findet, wenn alle vier Wasserstoffatome durch dieselben Atome oder Atomgruppen ersetzt sind, dasselbe Verhältniss statt wie bei zweifacher. Sind es aber unter sich verschiedene Atome oder Atomgruppen, so wird die Zahl der möglichen Isomerien noch grösser wie im vorigen Falle. Aus welchen Prämissen die sogenannte moderne Chemie ein Urtheil über die relative Stellung der Atome oder Atomgruppen schöpfen zu dürfen glaubt, werden wir weiter unten an einzelnen Beispielen zu erläutern suchen.

2. Bei den Homologen des Benzols: Kohlenwasserstoffen, welche durch Vertretung der Wasserstoffatome des Benzols durch Methyl CH_3 entstehen, werden Isomeriefälle auch dadurch bedingt, dass Wasserstoffatome des Benzolrestes selbst, oder Wasserstoff des Methyls

CH_3 substituirt werden. So sind zwei Chloride der empirischen Formel C_7H_7Cl bekannt: Monochlortoluol und Benzylchlorid. In ersterer Verbindung ist das Chloratom für ein Atom Wasserstoff des Benzolrestes C_6H_5 eingetreten; in letzterer substituirt es ein Wasserstoffatom der Methylgruppe CH_3. Nachstehende Formel erläutert das Gesagte:

$C_6H_5\{CH_3$	$C_6H_4Cl\{CH_3$	$C_6H_5\{CH_2Cl$
Toluol	Monochlortoluol	Benzylchlorid

Beide Verbindungen sind vorzugsweise durch das Verhalten des in ihnen enthaltenen Chlors charakterisirt. Während im Monochlortoluol das Chlor ausserordentlich fest gebunden erscheint, sich durch die gewöhnlichen Reagentien nicht nachweisen lässt, und des doppelten Austausches nur wenig fähig erscheint, verhält sich das Chlor im Benzylchlorid wie das Chlor eines Chlormetalls, und lässt sich mit Leichtigkeit aus der Verbindung ausscheiden.

Wir gehen nun zur Betrachtung des Benzols und seiner Derivate im Besonderen über, wobei wir uns aber bei der Ueberfülle derselben auf die wichtigeren beschränken werden.

1. Benzol und seine Derivate.

Benzol: C_6H_6.

(Benzin, Benzon.)

Bei gewöhnlicher Temperatur farbloses, dünnflüssiges Oel von 0·899 specif. Gewicht bei 0°, und angenehm gewürzhaftem Geruch; wird bei 0° C. fest, schmilzt wieder bei + 5° C. und siedet zwischen 81° und 82° C. Brennbar mit hellleuchtender russender Flamme, unlöslich in Wasser, dagegen löslich in Alkohol und Aether. Ist ein gutes Auflösungsmittel für flüchtige und fette Oele, Camphor, Kautschuk, Guttapercha. Auch Schwefel, Phosphor, Jod, Brom, sowie einige Alkaloïde werden von Benzol in mehr oder minder erheblicher Menge gelöst. Benzol.

Bildung. Das Benzol entsteht bei der trockenen Destillation zahlreicher Stoffe, — so der Steinkohlen, woher das Vorkommen geringer Mengen dampfförmigen Benzols im Leuchtgase herrührt —, und ist daher auch im leichten Steinkohlentheeröl enthalten. Das aus Steinkohlentheer dargestellte und in den Handel gebrachte Benzol ist aber noch sehr unrein. Benzol erhält man ferner bei der Zersetzung zahlreicher aromatischer Verbindungen, und wenn man Acetylengas durch schwach rothglühende Röhren streichen lässt:

$3\,C_2H_2$	=	C_6H_6
3 Mol. Acetylen		1 Mol. Benzol

Es ist dies demnach ein Fall von Polymerisirung.

Darstellung. Reines Benzol erhält man, wenn man 1 Thl. Benzoësäure mit 3 Thln. gelöschtem Kalk destillirt: $C_7H_6O_2 = C_6H_6 + CO_2$. Aus dem leichten Steinkohlentheer erhält man es, indem man das vorher mit Schwefelsäure gereinigte Oel der fractionirten Destillation unterwirft, und den zwischen + 80° bis + 85° übergehenden Antheil für sich aufsammelt. Man kühlt diesen Antheil auf — 5° bis — 10° ab, wobei die grösste Masse desselben erstarrt. Durch Pressen befreit man die Krystallmasse von dem Flüssigbleibenden, wiederholt dieses Verfahren, und rectificirt schliesslich.

Chlor-, Brom-, Jod- und Fluor-Substitutionsderivate des Benzols.

Behandelt man mit etwas Jod vermischtes Benzol nicht zu lange mit Chlorgas und rectificirt über Aetzkali, so erhält man

Chlor-, Brom-, Jod- und Fluorderivate des Benzols.

Monochlorbenzol: C_6H_5Cl, als eine stark lichtbrechende, farblose, bei 136° siedende Flüssigkeit.

Es sind ausserdem zwei **Dichlorbenzole:** $C_6H_4Cl_2$, zwei **Trichlorbenzole:** $C_6H_3Cl_3$, zwei **Tetrachlorbenzole:** $C_6H_2Cl_4$, **Pentachlorbenzol:** C_6HCl_5, und **Perchlorbenzol:** C_6Cl_6, dargestellt.

Die Brom- und Jodsubstitutionsproducte des Benzols verhalten sich den Chlorderivaten durchaus ähnlich. Es sind **Mono-, Di-, Tri-, Tetra-** und **Pentabrombenzol** und **Mono-, Di-** und **Trijodbenzol**, ausserdem noch **Fluorbenzol,** C_6H_5F, dargestellt.

Behandelt man Benzol mit überschüssigem Chlor oder Brom im directen Sonnenlichte, so erhält man sogenannte Additionsproducte

Benzolhexachlorid.

Benzolhexachlorid, $C_6H_6Cl_6$, und **Benzolhexabromid,** $C_6H_6Br_6$. Beide Verbindungen sind krystallisirbar und leicht zersetzbar. Ihre Bildung und Entstehung wird von der modernen Chemie in dem Sinne gedeutet, dass bei der Einwirkung überschüssigen Chlors (oder Broms) auf Benzol die doppelte Bindung der Kohlenstoffatome im Benzolringe in die einfache übergeht:

```
        H                       H     Cl
        |                        \   /
        C                          C
      /   \\                     /   \
   H-C     C-H           H >C         C< H
     ||    |             Cl               Cl
   H-C     C-H           H >C         C< H
      \   //             Cl  |         |  Cl
        C                     \       /
        |                        C
        H                      /   \
                              H     Cl
     Benzol               Benzolhexachlorid
```

In ähnlicher Weise wie Chlor, wirkt unterchlorige Säure auf Benzol ein. Behandelt man es mit wässeriger unterchloriger Säure, so erhält man nach der Gleichung: $C_6H_6 + 3\,ClHO = C_6H_9Cl_3O_3$:

Unterchlorigsäurebenzol oder **Benzoltrichlorhydrin,** $C_6H_6Cl_3(OH)_3$, bei $+ 10^0$ schon schmelzende Krystallblättchen, die bei der Behandlung mit Alkalien durch Austausch der drei Chloratome gegen eben so viel Hydroxyle in Phenose, $C_6H_6(OH)_6 = C_6H_{12}O_6$, demnach in einen Körper von der Zusammensetzung des Traubenzuckers übergehen. Auch hier nimmt man den Uebergang der doppelten in die einfache Bindung der Kohlenstoffatome an: Benzol-trichlorhydrin.

```
       HO   H                          HO   H
         \ /                             \ /
          C                               C
         / \                             / \
  Cl>C         C<Cl               OH>C         C<OH
  H                H               H                H
     |         |                     |         |
  HO>C         C<OH               HO>C         C<OH
  H                H               H                H
         \ /                             \ /
          C                               C
         / \                             / \
        H   Cl                         HO   H
```

Unterchlorigsäurebenzol   Phenose

Wir werden weiter unten noch andere Thatsachen kennen lernen, welche dazu nöthigen, einen unter gewissen Umständen eintretenden Uebergang der doppelten Bindung der Kohlenstoffatome des Benzols in die einfache anzunehmen.

Nitroderivate des Benzols.

Nitrobenzol: $C_6H_5\left\{N<{O \atop O}>\right.$

Gelbliche ölige Flüssigkeit von 1,2 specif. Gewicht, bei — 3^0 C. krystallinisch erstarrend, und bei 213^0 C. siedend. Der Geruch dieses Körpers ist sehr ähnlich dem des Bittermandelöls. Es schmeckt süss, ist in Wasser unlöslich, löslich dagegen in Alkohol und Aether. Nitrobenzol.

Mehr oder weniger reines Nitrobenzol wird gegenwärtig in den Parfümerien vielfach statt des Bittermandelöls angewendet und zu diesem Behufe aus Benzol gewonnen, wie man selbes aus Steinkohlentheer erhält. Dieser Parfüm wird unter dem Namen künstliches Bittermandelöl, oder *Essence de Mirbane* in den Handel gebracht. Darstellung.

Kocht man Nitrobenzol mit Salpetersäure, oder behandelt man Benzol mit einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure, so erhält man das in gelblichen langen Nadeln krystallisirende

Dinitrobenzol: $C_6H_4\left\{{NO_2 \atop NO_2}\right.$. Durch Einwirkung von Salpetersäure oder von Salpetersäureschwefelsäure auf die Chlor-, Brom- und Jodsubstitutionsderivate des Benzols wurden dargestellt: Dinitrobenzol.

Nitrochlorbenzol: $C_6H_4Cl\{NO_2$, und zwar die drei möglichen isomeren Modificationen (*Ortho-*, *Meta-* und *Paranitrochlorbenzol*), Nitro-

brombenzol, ebenfalls alle drei nach der Theorie möglichen Modificationen, zwei Modificationen des Nitrojodbenzols, sodann ein Dinitrochlorbenzol: $C_6H_3Cl(NO_2)_2$, und ein Trinitrochlorbenzol: $C_6H_2Cl(NO_2)_3$".

Amidoderivate des Benzols.

Wenn man Nitrobenzol mit Reductionsmitteln, wie Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium, Zink und Salzsäure, Eisenfeile und Essigsäure, überhaupt mit Wasserstoff *in statu nascendi* behandelt, so wird der Sauerstoff der Gruppe $N \lt^{O}_{O}$ durch zwei Atome Wasserstoff ersetzt und man erhält nach der Formelgleichung: $C_6H_5NO_2 + 6H = C_6H_7N + 2H_2O$ das Amidoderivat:

Amidobenzol. Anilin: (**Phenylamin**) $C_6H_7N = C_6H_5|NH_2$ oder $\left.\begin{matrix} C_6H_5' \\ H \\ H \end{matrix}\right\}N$

Anilin. Farblose, aber bald nachdunkelnde Flüssigkeit von schwach aromatischem Geruch, an der Luft allmählich verharzend. Schmeckt brennend, siedet bei 184·5° C. und ist etwas schwerer wie Wasser (specif. Gewicht 1·036). In Wasser ist das Anilin wenig löslich, leicht aber in Weingeist und Aether; seine Lösungen reagiren schwach alkalisch. Die kleinste Menge Anilin bewirkt in einer Auflösung von Chlorkalk eine schöne purpurviolette Färbung, die aber bald in ein schmutziges Violet übergeht. Chromsaures Kalium und Schwefelsäure rufen eine erst rothe, dann prachtvoll blaue Färbung hervor.

Das Anilin verhält sich wie eine organische Base und kann seiner Zusammensetzung nach auch als die Amidbase des Radicals: C_6H_5, Phenyl betrachtet und als Phenylamin $\left.\begin{matrix} C_6H_5' \\ H \\ H \end{matrix}\right\}N$ bezeichnet werden. Mit Säuren vereinigt es sich zu wohlcharakterisirten, leicht krystallisirbaren, in Wasser und Alkohol löslichen Salzen, auch fällt es mehrere Metalloxyde aus ihren Lösungen.

Chlorwasserstoffsaures Anilin in feinen sublimirbaren Nadeln krystallisirend, giebt mit Platinchlorid eine gelbe Doppelverbindung von Anilin-Platinchlorid.

Auch mit Quecksilberchlorid vereinigt sich das Anilin zu einer leicht krystallisirbaren Doppelverbindung.

Bildung des Anilins. **Bildung und Darstellung.** Das Anilin bildet sich auf sehr mannigfache Weise. Ausser durch die oben bereits aufgeführte Reduction des Nitrobenzols erhält man es bei der Einwirkung von Ammoniak auf Phenol im zugeschmolzenen Rohre, bei der trockenen Destillation des Indigos, und bei der Destillation dieses Stoffes und einiger seiner Derivate mit Kalilauge. Auch bei der trockenen Destillation der Steinkohlen bildet sich Anilin, woraus sich sein Vorkommen im Steinkohlentheer erklärt.

Zur fabrikmässigen Darstellung des Anilins benutzt man Nitrobenzol als Ausgangspunkt. Man stellt dieses aus dem Benzol des Steinkohlentheeröls dar, und behandelt 1 Thl. desselben mit 1 Thl. concentrirter Essigsäure und 1·2 Thln. Eisenfeile. Darstellung.

Kaum hat eine andere organische Verbindung zur Ausbildung der organischen Chemie in annähernd gleichem Grade beigetragen, wie das Anilin. Durch die Leichtigkeit, mit der sich der Wasserstoff im Anilin durch Chlor, Brom und Jod und durch Nitroyl, NO_2, ersetzen lässt, sowie durch die scharfe Individualität dieser Substitutionsderivate hat die Lehre von der Substitution in dem Anilin ein reichhaltiges Beweismaterial gefunden. Aber auch die Uebertragbarkeit organischer Radicale in das Molekül des Ammoniaks und Ammoniums: der Ausgangspunkt für die neuere Typentheorie, ist durch das Verhalten des Anilins auf das Schlagendste nachgewiesen. Indem man die Jodide der Alkoholradicale C_nH_{2n+1} auf Anilin einwirken lässt, erhält man eine Reihe von Imid- und Nitril-, endlich von Ammoniumbasen (Methylanilin, Aethylanilin, Amylanilin, Methyläthylanilin, Diäthylanilin, Aethylamylanilin, Methyläthylamylphenyliumoxydhydrat u. s. w.). Andererseits lässt sich der Wasserstoff im Anilin auch durch Säureradicale vertreten, und es resultiren so Verbindungen, welche als secundäre Amide der betreffenden Säuren betrachtet werden können; sie werden als Anilide bezeichnet und entstehen zuweilen beim Erhitzen der Anilinsalze, die unter Wasseraustritt in die betreffenden Anilide übergehen. Da die Anzahl aller dieser Anilinderivate eine ausserordentlich grosse ist, so erwähnen wir nur einige derselben. Wichtigkeit des Anilins für die Lehre der Substitution.

Von Monochloranilin: $C_6H_4Cl\{NH_2$, sind drei isomere Modificationen dargestellt; weiterhin kennt man Di-, Tri- und Tetrachloranilin, drei Monobromaniline, ein Di- und Tribromanilin, ein Monojodanilin. Durch den Eintritt der Salzbildner wurden die basischen Eigenschaften des Anilins abgeschwächt. Trichlor- und Tribromanilin verbinden sich nicht mehr mit Säuren. Substituirte Aniline und Anilide.

Weiterhin sind dargestellt zwei Mononitroaniline: $C_6H_4(NO_2)\{NH_2$, Di- und Trinitroanilin.

Von Aniliden und analogen Verbindungen zählen wir auf:

Acetanilid: $C_6H_5\{NHC_2H_3O$. Durch Erhitzen von Eisessig und Anilin direct darstellbar. Krystallisirbar und beim Behandeln mit Natronlauge in Essigsäure und Anilin zerfallend. Acetanilid.

Oxanilid: $\begin{matrix} CONHC_6H_5 \\ | \\ CONHC_6H_5 \end{matrix}$, beim Erhitzen des oxalsauren Anilins auf 160° bis 170° gebildete sublimirbare Krystalle. Oxanilid

Phenylcarbamid (Phenylharnstoff): $\begin{matrix} NHC_6H_5 \\ | \\ CO \\ NH_2 \end{matrix}$

Aehnlich wie der Aethylharnstoff beim Vermischen von cyansaurem Kalium mit schwefelsaurem Anilin entstehend. Farblose in heissem Wasser, Alkohol und Aether lösliche Krystalle. Phenylcarbamid.

Phenylsenföl: $CS''\{NC_6H_5$, bildet sich bei der Behandlung von Sulfocarbanilid, $CS(NHC_6H_5)_2$, mit Phosphorsäureanhydrid, und ist eine Phenylsenföl.

farblose, dem Senföl ähnlich riechende, bei 222° siedende Flüssigkeit. Verbindet sich mit Ammoniak direct zu **Phenylsulfocarbamid** (**Phenylsulfoharnstoff**): $\begin{matrix} NHC_6H_5 \\ | \\ CS \\ NH_2 \end{matrix}$.

Von den sogenannten Anilinfarbstoffen wird weiter unten die Rede sein.

Behandelt man Dinitrobenzol mit Wasserstoff *in statu nascendi*, so bildet sich nach der Formelgleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}NO_2\\NO_2\end{cases} + 12H = C_6H_4\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases} + 4H_2O$$

Dinitrobenzol Diamidobenzol

Diamido-benzol.

Diamidobenzol:
(Phenylendiamin) $C_6H_4\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases}$ oder $\left.\begin{matrix}C_6H_4''\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$,

welches krystallisirbar ist und in zwei isomeren Modificationen erhalten werden kann.

Es liefert ebenfalls zahlreiche dem Amidobenzol analoge Derivate.

Azo- und Diazoderivate des Benzols.

Azoderivate des Benzols.

Azoderivate. Unter der Einwirkung gewisser reducirender Agentien auf Nitrobenzol zunächst der alkoholischen Kalilauge, entstehen Verbindungen, welche als Zwischenglieder der Reduction des Nitrobenzols zu Anilin zu betrachten sind. Man bezeichnet sie als Azoderivate des Benzols. Ihre Beziehung zum Nitrobenzol einer- und zum Anilin andererseits erläutern nachstehende Formeln:

Nitrobenzol	$C_6H_5NO_2$
Azoxybenzol	$(C_6H_5)_2N_2O$
Azobenzol	$(C_6H_5)_2N_2$
Hydrazobenzol	$(C_6H_5)_2N_2H_2$
Anilin	$C_6H_5NH_2$

Die Bildungsweisen dieser theoretisch interessanten Verbindungen ergeben sich aus folgenden Formelgleichungen:

$$2(C_6H_5NO_2) - 3O = (C_6H_5)_2N_2O$$

2 Mol. Nitrobenzol 1 Mol. Azoxybenzol

$$(C_6H_5)_2N_2O - O = (C_6H_5)_2N_2$$

Azoxybenzol Azobenzol

$$(C_6H_5)_2N_2 + 2H = (C_6H_5)_2N_2H_2$$

Azobenzol Hydrazobenzol

$$(C_6H_5)_2N_2H_2 + 2H = 2(C_6H_5NH_2)$$

Hydrazobenzol 2 Mol. Anilin

Es werden daher zunächst zwei Molekülen Nitrobenzol drei Atome Sauerstoff entzogen und es entsteht dadurch ein Molekül Azoxybenzol. Dieses verliert abermals ein Atom Sauerstoff und geht dadurch in Azobenzol über. Bei fortgesetzter Einwirkung des Reductionsmittels nimmt dieses zwei Atome Wasserstoff auf und verwandelt sich in Hydrazobenzol, welches sich durch Eintritt von zwei Atomen Wasserstoff in zwei Moleküle Anilin spaltet.

Die Azoderivate des Benzols enthalten daher zwei Benzolreste C_6H_5 durch dreiwerthigen Stickstoff verankert und zwar wahrscheinlich in folgender Weise:

$$\left\{\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ N \\ |\!\!>O \\ N \\ | \\ C_6H_5 \end{array}\right. \qquad \left\{\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ N \\ \| \\ N \\ | \\ C_6H_5 \end{array}\right. \qquad \left\{\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ N-H \\ | \\ N-H \\ | \\ C_6H_5 \end{array}\right.$$

Azoxybenzol Azobenzol Hydrazobenzol

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ NH \\ | \\ NH \\ | \\ C_6H_5 \end{array} + \begin{array}{c} H \\ H \end{array} = \begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ NH_2 \\ \hline NH_2 \\ | \\ C_6H_5 \end{array}$$

Hydrazobenzol 2 Mol. Anilin

Alle drei Verbindungen sind krystallisirbar.

Diazoderivate. Wenn man die Amidoderivate des Benzols (z. B. Anilin) mit salpetriger Säure behandelt, so tritt zunächst keine Entwickelung von Stickgas ein wie bei der gleichen Behandlung der Aminbasen, Amide und Amidosäuren der fetten Körper, sondern der Stickstoff der salpetrigen Säure selbst tritt in die aromatische Verbindung ein und erzeugt so die sogenannten Diazoverbindungen, unter denen wir Diazoamidobenzol, $C_{12}H_{11}N_3$, und Diazobenzol, $C_6H_4N_2$, hervorheben. Diazoderivate des Benzols.

Ihre Bildung erläutern nachstehende Formelgleichungen:

Leitet man in eine alkoholische Lösung von Anilin salpetrigsaures Gas ein, so bildet sich Diazoamidobenzol:

$$2(C_6H_5NH_2) + NHO_2 = C_{12}H_{11}N_3 + 2H_2O$$

2 Mol. Anilin Diazoamidobenzol

Dieses geht bei weiterer Einwirkung der salpetrigen Säure in Diazobenzol über:

$$2(C_{12}H_{11}N_3) + 2HNO_2 = 4(C_6H_4N_2) + 3H_2O$$

2 Mol. Diazoamidobenzol 4 Mol. Diazobenzol

Diazoamidobenzol entsteht demnach durch Vertretung von 3 Atomen Wasserstoff in zwei Molekülen Anilin durch 1 Atom dreiwerthigen Stickstoffs.

Diazobenzol bildet sich aus dem Diazoamidobenzol durch Vertretung von 3 At. Wasserstoff in je einem Molekül Diazoamidobenz. durch 1 At. dreiwerthigen Stickstoffs.

Diazoamidobenzol wie Diazobenzol sind sehr unbeständige Verbindungen.

Diazobenzol zerfällt mit Wasser gekocht in Stickstoff und Phenol.

Diazobenzol zerfällt schon beim Kochen mit Wasser in Stickstoffgas und Phenol:

$$C_6H_4N_2 + H_2O = 2N + C_6H_5\{OH$$

Diazobenzol — Phenol

Diazoamidobenzol spaltet sich in Diazobenzol und Anilin.

Diazoamidobenzol spaltet sich sehr leicht in Diazobenzol und Anilin:

$$C_{12}H_{11}N_3 = C_6H_7N + C_6H_4N_2$$

Diazoamidobenzol — Anilin — Diazobenzol

Diazoamidobenzol kann daher als eine Verbindung von Diazobenzol und Anilin betrachtet werden.

Ueber die immerhin noch problematische Structur der Diazoverbindungen vergl. S. 433.

Sulfonsäuren des Benzols.

Ein Schwefelatom, ein Wasserstoffatom des Benzols substituirend, kann zwei Sauerstoffatome und ein Wasserstoffatom: SO_2H (Rest der schwefligen Säure), — drei Sauerstoff- und ein Wasserstoffatom: SO_3H (Rest der Schwefelsäure), — oder es kann zwei Sauerstoffatome, aber kein Wasserstoffatom: SO_2 (Schwefelsäureradical) in das Molekül einführen, und es entstehen so nachstehende Verbindungen:

Benzolmonosulfonsäure.

Benzolmonosulfonsäure: $C_6H_5\{SO_3H$, bildet sich bei directer Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Benzol und krystallisirt in farblosen an der Luft zerfliesslichen Täfelchen. Ihre Salze sind sehr beständig und ebenfalls krystallisirbar.

Das Chlorid dieser Säure scheidet sich ab, wenn man benzolmonosulfonsaures Natrium mit Phosphorchlorid erwärmt, und das Gemenge in Wasser schüttet. Farbloses bei 246° unter partieller Zersetzung siedendes Oel, unter 0° krystallinisch erstarrend. Es sind Chlor-, Brom-, Jod-, Nitro- und Amidosubstitutionsderivate dieser Säure dargestellt.

Benzoldisulfonsäure.

Benzoldisulfonsäure: $C_6H_4\begin{cases}SO_3H\\SO_3H\end{cases}$, entsteht bei der Behandlung von Benzolmonosulfonsäure mit rauchender Schwefelsäure. Krystallinische sehr zerfliessliche Masse. Das Baryumsalz ist leicht löslich und krystallisirbar. Auch das Chlorid dieser Säure ist dargestellt.

Benzolschweflige Säure.

Benzolschweflige Säure (Benzolsulfinsäure): $C_6H_5\{SO_2H$. Das Natriumsalz dieser Säure entsteht bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine ätherische Lösung von Benzolsulfonchlorid (s. oben). Salzsäure scheidet daraus die freie Säure ab. Grosse glasglänzende, pris-

matische Krystalle in heissem Wasser, in Alkohol und Aether leicht löslicht. Geht an der Luft in Benzolsulfonsäure über. Liefert wohlcharakterisirte Salze.

Benzolsulfoxyd. Sulfobenzid: $C_6H_5 - SO_2 - C_6H_5$, bildet sich bei der Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Benzol und stellt farblose, rhombische bei 128⁰ schmelzende in höherer Temperatur sublimirende Krystalle dar. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Sulfobenzid.

Hydroxylderivate des Benzols.

Oxybenzole. Phenole.

Wenn im Benzol ein Atom Wasserstoff durch den Wasserrest OH ersetzt wird, so resultirt eine Verbindung, welche zum Benzol in derselben Beziehung steht, wie die einwerthigen Alkohole der Sumpfgasreihe zu ihren gesättigten Kohlenwasserstoffen; der mit dem Hydroxyl verbundene Rest des Benzols erscheint als einwerthiges Alkoholradical (früher Phenyl genannt). In der That verhält sich der Wasserstoff in den Hydroxylderivaten des Benzols jenem der eigentlichen Alkohole vielfach ähnlich. Er wird schwierig durch Metalle vertreten, und wenn durch Alkalimetalle ersetzt, sind die resultirenden Verbindungen ähnlich den analogen der eigentlichen Alkohole (Kaliumäthylat etc.) sehr unbeständig. Leicht aber erfolgt seine Substitution durch Alkohol- und durch Säureradicale, und es entstehen so den Aethern und zusammengesetzten Aethern der Alkohole analoge Derivate. Von den eigentlichen Alkoholen unterscheiden sich aber die Phenole vorzugsweise durch ihr Verhalten bei der Behandlung mit oxydirenden Agentien. An und für sich schon viel schwieriger oxydirbar wie die eigentlichen Alkohole, liefern sie bei der Oxydation weder Aldehyde, noch eigenthümliche Säuren, wie dieses die Structur des Benzolringes voraussehen lässt, welche eine Vertretung zweier einem Kohlenstoff angehörigen Wasserstoffatome durch ein Sauerstoffatom unmöglich erscheinen lässt.

Allgemeines darüber.

Liefern bei der Behandlung mit oxydirenden Agentien weder Aldehyde noch eigentliche Säuren

Theoretisch ist die Vertretung sämmtlicher Wasserstoffatome des Benzols durch 6 Hydroxyle möglich. Bis jetzt kennt man aber nur solche Phenole, in welchen 1, 2 und 3 Wasserstoffatome des Benzols durch Hydroxyl ersetzt sind. Sowie im Benzol selbst sind endlich auch in den Phenolen die Wasserstoffatome des Benzolkerns durch Chlor, Brom und Jod, NO_2, NH_2 etc., vertretbar; es kehren bei ihnen alle Derivate des Benzols als secundäre Derivate wieder.

Die Phenole liefern unter der Einwirkung verschiedener Agentien eine grosse Anzahl von Farbstoffen, die technischer Verwerthung fähig sind.

und unter der Einwirkung verschiedener Agentien technisch verwerthbare Farbstoffe.

Die wichtigeren allgemeinen Bildungsweisen der Phenole sind nachstehende:

Bildungsweisen.

1) Trockene Destillation gewisser Harze, des Holzes, der Steinkohlen (daher ihr Vorkommen im Steinkohlentheeröl) und gewisser aromatischer Säuren.

2) Man verwandelt die aromatischen Kohlenwasserstoffe in Sulfonsäuren, und schmilzt die Salze dieser Säuren mit Aetzkali zusammen, wobei schwefligsaures Salz und die Kaliumverbindung des Phenols entstehen, aus welcher durch eine Säure das Letztere abgeschieden wird:

$$C_6H_5SO_3K + 2KOH = C_6H_5OK + K_2SO_3 + H_2O$$

Benzolsulfonsaures Kalium — Phenolkalium

3) Man verwandelt die Amidoderivate des Benzols und anderer aromatischer Kohlenwasserstoffe in Diazoderivate, und zersetzt letztere durch Wasser. So liefert Anilin bei der Behandlung mit salpetriger Säure Diazoamidobenzol (vergl. S. 442); dieses geht bei weiterer Einwirkung der salpetrigen Säure in Diazobenzol über, und dieses mit Wasser gekocht, liefert Phenol:

$$C_6H_4N_2 + H_2O = C_6H_5OH + 2N$$

Diazobenzol — Phenol

4) Behandlung der Chlor-, Brom- und Jodphenole mit schmelzendem Kali:

$$C_6H_4\begin{cases}J\\OH\end{cases} + KOH = C_6H_4\begin{cases}OH\\OH\end{cases} + KJ$$

Jodphenol — Bioxybenzol ~~Kalium~~

Beim Erhitzen mit Zinkstaub verlieren die Phenole ihren sämmtlichen Sauerstoff und gehen in Kohlenwasserstoff über:

$$C_6H_5OH - O = C_6H_6$$

Phenol — Benzol

Monoxybenzol: $C_6H_5(OH)$.

Syn. Phenol. Phenylalkohol. Carbolsäure.

Eigenschaften.

Farblose glänzende Nadeln, die bei 37·5° C. schmelzen und bei 182 bis 183°C. sieden; an der Luft zerfliesst es, wenn nicht vollkommen rein, zu einer röthlichen Flüssigkeit. Es riecht eigenthümlich durchdringend, schmeckt brennend und wirkt ätzend, die Haut macht es weiss und verändert sie. Es ist schwerer als Wasser, darin nur wenig löslich, in Alkohol, Aether und Essigsäure aber sehr leicht löslich. Für Pflanzen und für Thiere ist es ein heftiges Gift, wirkt aber fäulnisswidrig auf Fleisch und andere thierische Stoffe, indem es sich mit den thierischen Substanzen chemisch zu verbinden, oder die Fäulnisskeime zu tödten scheint. Es findet daher als Conservations- und Desinfectionsmittel eine ausgedehnte Anwendung. Einen mit Salzsäure befeuchteten

Fichtenspahn färbt es dunkelblau, und wird durch Eisenoxydsalze vorübergehend violettblau gefärbt.

Beim Schmelzen mit Aetzkali liefert es Salicylsäure, Oxybenzoësäure und Diphenyl; bei der Oxydation mit Chromsäure Chinon und Chinonverbindungen. Mit Oxalsäure und concentrirter Schwefelsäure erhitzt, liefert es einen rothen, Seide und Wolle schön gelbroth färbenden Farbstoff (Aurin, gelbes Corallin). Der reine Farbstoff krystallisirt aus starker Essigsäure in kleinen chromrothen Nadeln mit stahlblauem Flächenschimmer. Aurin. Gelbes Corallin.

Das Phenol ist in kleiner Menge im Castoreum, so wie im Kuhharn und dem Harne anderer Thiere (wohl durch Zersetzung desselben entstanden) aufgefunden. In reichlicher Menge bildet es sich bei der trockenen Destillation der Steinkohlen, und wird gegenwärtig im Grossen aus Steinkohlentheer dargestellt, unter dem Namen Kreosot in den Handel gebracht, was aber von dem aus Buchenholztheer dargestellten ächten Kreosot wesentlich verschieden ist. Es bildet sich ferner beim Schmelzen von acetylenschwefelsaurem Kalium mit Aetzkali; bei der trockenen Destillation der Salicylsäure mit Baryt, des Benzoëharzes, des Harzes von *Xanthorrhaea hastilis*, der Chinasäure, gewisser benzoësaurer Salze und mehrerer anderer Stoffe. Vorkommen u. Bildungsweisen.

Der Wasserstoff des Hydroxyls des Phenols kann durch Kalium, durch Natrium, durch das Radical der Essigsäure, Phosphorsäure u. s. w., sowie durch Alkoholradicale, z. B. Methyl, vertreten werden und man erhält auf diese Weise Phenolkalium und Phenolnatrium, essigsaures Phenol, phosphorsaures Phenol, Phenolphosphorsäuren, Phenolmethyläther u. s. w. Wir erwähnen von diesen Verbindungen näher nachstehende: Phenolderivate.

Phenolkalium: $C_6H_5(OK)$, erhält man durch Eintragen von Kalium in gelinde erwärmtes Phenol. Das Kalium löst sich unter Wasserstoffentwickelung, und beim Erkalten erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei. Farblose, zerfliessliche, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Nadeln. Phenolkalium.

Phenolmethyläther (Anisol): $C_6H_5(OCH_3)$, bildet sich bei der Destillation von Anissäure und Methylsalicylsäure mit Baryt; auf synthetischem Wege aber beim Erhitzen von Phenolkalium mit Methyljodid im zugeschmolzenen Rohre, oder bei der Destillation von Phenolkalium mit methylschwefelsaurem Kalium: Anisol.

$$1)\ C_6H_5(OK) + CH_3J = KJ + C_6H_5(OCH_3)$$
$$2)\ C_6H_5(OK) + CH_3KSO_4 = K_2SO_4 + C_6H_5(OCH_3)$$

Farblose angenehm ätherartig riechende Flüssigkeit von 0,991 specif. Gewicht bei 152° C. siedend. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Mit Jodwasserstoff auf 130° erhitzt, liefert es Phenol und Jodmethyl.

Anethol

Phenol-Aethyläther (Anethol): $C_6 H_5 (O C_2 H_5)$, auf analoge Weise dargestellt, bei 172⁰ siedende Flüssigkeit.

Phenyläther.

Phenyläther (Phenyloxyd): $\begin{matrix} C_6 H_5 \\ C_6 H_5 \end{matrix} > O$ bildet sich bei der Einwirkung von schwefelsaurem Diazobenzol auf überschüssiges Phenol, besser aber durch trockene Destillation des benzoësauren Kupfers. Weisse Masse von geraniumähnlichem Geruch, bei + 28⁰ schmelzend, bei 246⁰ siedend. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Ausserordentlich beständig, und sich gegen Zinkstaub wie gegen Chromsäure indifferent verhaltend.

Von den sehr zahlreich dargestellten Phenolsubstitutionsderivaten erwähnen wir als von allgemeinerem Interesse:

Trinitrophenol (Pikrinsäure): $C_6 H_2 (N O_2)_3 \{O H$.

Trinitrophenol (Pikrinsäure)

Diese Verbindung bildet sich bei längerer Behandlung des Phenols mit Salpetersäure, wobei dasselbe zuerst in Nitro- und Dinitro- und schliesslich in Trinitrophenol übergeführt wird. Sie entsteht aber auch als ein sehr gewöhnliches Oxydationsproduct vieler anderer organischer Stoffe, durch Behandlung derselben mit Salpetersäure, so des Salicins, der Salicylsäure, des Indigos, der Seide, vieler Harze, z. B.: Aloë, Benzoëharz, Perubalsam, Harz von *Xanthorrhoea hastilis* u. a. m.

Hellgelbe, glänzende Blättchen, die beim Erwärmen schmelzen, und bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimiren. In kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, leichter in kochendem; in Alkohol und Aether löst es sich leicht auf, ebenso auch in Benzol, mit welchem es sich zu einer wenig beständigen Verbindung vereinigt. Die Lösungen sind gelb, schmecken intensiv bitter, herbe und röthen Lackmus. Vorsichtig erhitzt, schmelzen die Krystalle bei 122,5⁰, bei raschem Erhitzen verpuffen sie. Verbindet sich mit vielen flüssigen und auch festen Kohlenwasserstoffen zu gut krystallisirenden Verbindungen, die zu ihrer Abscheidung aus Gemischen, und theilweise auch zu ihrer Erkennung dienen können.

färbt thierische Gewebe, wie Seide und Wolle, gelb, pflanzliche Fasern aber nicht, kann daher als Mittel, um thierische von pflanzlichen Geweben zu unterscheiden, dienen und wird in der Färberei angewendet, giebt mit Indigo eine grüne Farbe:

Pikrinsäure färbt thierische Stoffe, wie Seide und Wolle, gelb, und man hat sie aus diesem Grunde in der Färberei zum Färben von Seide und Thierwolle angewendet. Baumwolle und Leinenfaser nehmen die Farbe nicht an. Dieses Verhalten kann zur Unterscheidung von thierischen und pflanzlichen Geweben Anwendung finden. Eine Lösung von pikrinsauren löslichen Salzen mit Indigo versetzt, giebt eine schön grüne Farbe, die ebenfalls in der Technik angewandt wird (hauptsächlich zum Färben künstlicher Blumen). Für Thiere ist sie ein heftiges Gift und tödtet in kleinen Gaben Kaninchen schnell unter Convulsionen. In kleinen Gaben wurde sie auch als Heilmittel gegen Wechselfieber angewendet. Da sie übrigens giftig ist, so ist der Vorschlag, sie ihres bitteren Geschmackes wegen dem Biere statt des Hopfens zuzusetzen, in sanitätspolizeilicher Hinsicht unzulässig.

Pikrinsaure Salze. Der Hydroxylwasserstoff des Trinitrophenols lässt sich sehr leicht durch Metalle ersetzen und liefert so salzähnliche Verbindungen. Die pikrinsauren Salze sind alle schön gefärbt, roth oder gelb, meistens krystallisirbar, stark glänzende Krystalle bildend. In Wasser sind sie grossentheils löslich, die Lösungen sind gelb, oder röthlich und werden durch Zusatz von Indigo schön grün. Beim Erhitzen verpuffen sie zum Theil sehr heftig, einige auch schon durch Stoss oder Schlag. Das pikrinsaure Ammonium krystallisirt in glänzenden Säulen oder Schuppen von gelbröthlicher Farbe, die im Sonnenlichte schön irisiren, das pikrinsaure Kalium in glänzenden, gelben, vierseitigen Nadeln, die beim Erwärmen eine morgenrothe Farbe annehmen und beim Erhitzen, oder unter dem Schlage des Hammers verpuffen. ist sehr giftig. Pikrinsaure Salze.

Durch Schwefelammonium und andere Reductionsmittel wird die Pikrinsäure in Pikraminsäure verwandelt: $C_6H_5N_3O_5$. Durch Jodphosphor geht sie in das Jodid einer Triaminbase: des Pikrammoniums, über. Pikraminsäure.

Bei der Einwirkung von Cyankalium auf Pikrinsäure bildet sich das Kaliumsalz einer als Phenylpurpursäure bezeichneten Säure: $C_8H_5N_5O_6$, welche aber in freiem Zustande nicht bekannt ist. Das Kaliumsalz, $C_8H_4KN_5O_6$, bildet braunrothe Schuppen mit grünem Metallglanz und löst sich in Wasser und Alkohol mit intensiv rother Farbe. Das Ammoniumsalz hat die grösste Aehnlichkeit mit Murexid. Phenylpurpursäure.

Zweiwerthige Phenole. Bioxybenzole: $C_6H_6O_2 = C_6H_4\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$.

Die Theorie lässt drei isomere Modificationen von Bioxybenzolen voraussehen: je nachdem die beiden Hydroxyle sich an benachbarten Kohlenstoffatomen (*Orthobioxybenzol*) angelagert finden, oder durch eine Gruppe CH (*Metabioxybenzol*), oder endlich durch zwei CH von einander getrennt sind (*Parabioxybenzol*). Alle drei Modificationen sind in der That bekannt. Nämlich:

1) Hydrochinon (Orthobioxybenzol 1, 2),
2) Brenzkatechin (Metabioxybenzol 1, 3),
3) Resorcin (Parabioxybenzol 1, 4).

1) **Hydrochinon.** Entsteht bei der trockenen Destillation der Chinasäure und bei der Oxydation derselben durch Bleisuperoxyd; bei der Behandlung von Orthojodphenol mit schmelzendem Kalihydrat; am Leichtesten aber bei der Einwirkung von schwefliger Säure oder von Jodwasserstoff auf Chinon (s. weiter unten). Hydrochinon.

Farblose, glänzende, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Prismen, bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimirend. Verwandelt sich durch Oxydationsmittel leicht in Chinon. Der Wasserstoff des Hydrochinons lässt sich durch Kalium, durch Alkohol und durch Säureradicale mehr oder weniger leicht ersetzen, und sind zahlreiche derartige Verbindungen dargestellt. Ausserdem sind Mono-, Di-, Tri- und

Tetrachlorhydrochinon, sämmtlich krystallisirbar, Dinitrohydrochinon, goldgelbe glänzende Blättchen, deren wässerige Lösung sich auf Zusatz von Alkalien intensiv blau färbt, Hydrochinondisulfonsäure, $C_6H_2(SO_3H)_2\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$, und Dichlorhydrochinondisulfonsäure, $C_6Cl_2(SO_3H)_2\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$, bekannt. Die wässerige Lösung beider Sulfonsäuren wird durch Eisenchlorid blau gefärbt. Zu den Substitutionsderivaten des Hydrochinons zählt endlich

Thiochronsäure.

Thiochronsäure, $C_6(SO_3H)_4\begin{cases}OH\\OSO_3H\end{cases}$, deren Kaliumsalz, $C_6(SO_3K)_4\begin{cases}OH\\OSO_3K\end{cases}$, sich beim Eintragen von Chloranil in eine wässerige Lösung von schwefligsaurem Kalium bildet.

Brenzkatechin.

2) **Brenzkatechin (Oxyphensäure).** Entsteht bei der trockenen Destillation mehrerer organischer Stoffe, so des Holzes (daher sein Vorkommen im Holzessig), mehrerer Gerbsäuren und Harze, beim Erhitzen von Kohlehydraten mit Wasser unter starkem Drucke und bei ihrer Behandlung mit kaustischen Alkalien, beim Schmelzen von Metajodphenol mit Aetzkali und auf andere Weise mehr. Ist im malabrischen Kino und im Safte der canadischen Rebe (*Ampelopsis hederacea*) enthalten.

Farblose, rhombische Krystalle, die bei 111° C. schmelzen und bei höherer Temperatur sublimiren. In Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich; seine Lösungen reduciren Gold- und Silbersalze und scheiden aus alkalischen Kupferoxydlösungen Kupferoxydul ab. Alkalische Lösungen desselben färben sich an der Luft unter Sauerstoffabsorption dunkel. Eisenoxydulsalze fällt es olivengrün. Mit Bleizucker liefert es einen weissen, in Essigsäure leicht löslichen Niederschlag von Brenzkatechinblei: $C_6H_4(O_2Pb'')$.

Von den Derivaten des Brenzkatechins erwähnen wir den sauren Methyläther desselben:

Guajacol.

Guajacol: $C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\OH\end{cases}$. Dieser Körper ist ein Bestandtheil des ächten Buchenholztheerkreosots und ein Product der trockenen Destillation des Guajakharzes. Stark lichtbrechendes, farbloses, aber an der Luft nachdunkelndes Liquidum von sehr mild aromatischem Geruch (an Perubalsam erinnernd). Sein specif. Gewicht ist 1·12; es siedet bei etwa 200°, ist wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Mit Kali liefert es zwei schön krystallisirende Verbindungen: $C_7H_7KO_2 + 2H_2O$ und $C_7H_7KO_2, C_7H_8O_2 + H_2O$. Die alkoholische Lösung des Guajacols wird durch Eisenchlorid grasgrün gefärbt. Silbersalze werden durch Guajacol rasch reducirt. Behandelt man es mit Jod und Phosphor, so zerfällt es in Brenzkatechin und Jodmethyl:

$$\underset{\text{Guajacol}}{C_7H_8O_2} + HJ = \underset{\text{Jodmethyl}}{CH_3J} + \underset{\text{Brenzkatechin}}{C_6H_6O_2}$$

Man erhält es auf synthetischem Wege durch Erhitzen von Brenzkatechin, Kali und methylschwefelsaurem Kalium im zugeschmolzenen Rohre auf 160 bis 170⁰:

$$C_6H_6O_2 + KHO + CH_3KSO_4 = C_7H_8O_2 + K_2SO_4 + H_2O.$$

Diese Bildungsweise, sowie seine Spaltung in Brenzkatechin und Jodmethyl, lassen über die Structur des Guajacols keinen Zweifel.

Von weiteren Derivaten des Brenzkatechins führen wir an:

Brenzkatechindimethyläther, durch Erhitzen von Guajacolkalium mit Methyljodid erhalten, Diacetylbrenzkatechin und Tetrabrombrenzkatechin.

3) **Resorcin** ist ein Zersetzungsproduct verschiedener Harze durch kaustisches Kali (*Galbanum*, *Gummi ammoniacum*, *Asa foetida*), bildet sich ausserdem beim Schmelzen von Parachlor- oder Parabrombenzolsulfonsäure, von Parajodphenol mit Aetzkali und auf andere Weise mehr, krystallisirt in Tafeln oder Säulen des triklinen Systems, die bei 104⁰ schmelzen und bei 201⁰ sieden; sublimirt aber schon in niedrigerer Temperatur. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Die Lösungen färben sich mit Eisenchlorid schwärzlichviolett, mit Chlorkalk ebenfalls violett. Resorcin.

Von Derivaten sind Diacetylresorcin, Mononitroresorcin und Monoamidoresorcin, mehrere Diazoverbindungen und

Trinitroresorcin (Styphninsäure), $C_6H(NO_2)_3\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$, dargestellt.

Blassgelbe, bei vorsichtigem Erhitzen sublimirbare, in Wasser schwer lösliche Krystallblättchen. Liefert krystallisirbare Salze, die mit grosser Heftigkeit verpuffen. Kann direct aus Resorcin erhalten werden, bildet sich aber auch bei der Einwirkung von Salpetersäure auf alle jene Harze und Farbstoffextracte, welche Resorcin liefern. Styphninsäure.

Mehrere der Resorcinderivate sind technisch verwerthbare Farbstoffe.

Dreiwerthige Phenole. Trioxybenzole: $C_6H_6O_3 = C_6H_3\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}$.

Es sind zwei aromatische Verbindungen bekannt, welche als Trioxybenzole angesprochen werden können: Pyrogallol und Phloroglucin. Nur ersteres aber ist genauer gekannt.

Pyrogallol (Pyrogallussäure). Diese Verbindung ist ein Product der trockenen Destillation der Gallussäure, welche dabei unter Abspaltung von Kohlensäure in Pyrogallussäure übergeht: Pyrogallussäure.

$$\underset{\text{Gallussäure}}{C_7H_6O_5} = \underset{\text{Pyrogallussäure}}{C_6H_6O_3} + CO_2$$

Pyrogallol sublimirt in perlmutterglänzenden Krystallblättchen, schmeckt bitter und röthet Lackmus nicht. Bei 115°C. schmilzt es und sublimirt bei ungefähr 210°C. Ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Mit Alkalien zusammengebracht, absorbirt es Sauerstoff aus der Luft mit grösster Begierde, wobei die Lösung allmählich eine braune, beinahe schwarze Färbung annimmt. Wegen dieses beträchtlichen Absorptionsvermögens alkalischer Lösungen von Pyrogallol für freies Sauerstoffgas bedient man sich solcher Lösungen zur Absorption des Sauerstoffs bei Gasanalysen, namentlich bei der Analyse der atmosphärischen Luft. So wie die Gallussäure, reducirt auch Pyrogallol Gold- und Silbersalze, und findet daher auch in der Photographie Anwendung. Mit Eisenoxydulsalzen giebt es eine schwarzbraune Färbung.

Findet in der Eudiometrie und Photographie Anwendung.

Wenn man seinen Dampf über erhitzten Zinkstaub leitet, so wird es zu Benzol reducirt: $C_6H_6O_3 - 3O = C_6H_6$.

Dies, sowie seine Bildung aus Bijodsalicylsäure (die selbst aus Phenol erhalten werden kann) lassen über seine Stellung unter den aromatischen Verbindungen keinen Zweifel.

Galleïn.

Mit Phtalsäureanhydrid geschmolzen liefert es einen Farbstoff: Galleïn, $C_{18}H_{14}O_7$. Aehnliche Farbstoffe entstehen auf analoge Weise aus anderen Phenolen. Wir werden sie weiter unten näher besprechen.

Von näheren Derivaten sind ein Triacetylpyrogallol und ein Tribrompyrogallol dargestellt.

Phloroglucin.

Phloroglucin. Diese Verbindung erhält man als häufig auftretendes Spaltungsproduct gewisser Glycoside und Harze (Drachenblut, Gummigutt, Kino, Phloretin, Quercitrin etc.) bei der Behandlung mit schmelzendem Aetzkali.

Grosse farblose Prismen, bei 100° 2 Mol. Krystallwasser verlierend, bei höherer Temperatur schmelzend und dann sublimirend. In Wasser, Weingeist und Aether ist es leicht löslich. Seine Lösungen werden durch Eisenchlorid violettröthlich gefärbt, alkalische Kupferoxydlösungen werden zu Kupferoxydul reducirt. Mit Acetylchlorid behandelt, liefert es Triacetylphloroglucin: $C_6H_3\{(OC_2H_3O)_3$; bei der Behandlung mit Ammoniak in höherer Temperatur Phloramin (Amidophloroglucin), $C_6H_3\{NH_2(OH)_2$. Verbindet sich mit Säuren zu krystallisirbaren salzartigen Verbindungen.

Eine in der Wurzel von *Aspidium Filix mas* enthaltene, als Filixsäure bezeichnete Verbindung von der empirischen Formel $C_{14}H_{18}O_5$, in Aether lösliche Krystalle, spaltet sich mit Aetzkali geschmolzen in Phloroglucin und Buttersäure; ist daher als Dibutyrylphloroglucin, $C_6H_3\begin{cases}OH\\OC_4H_7O\\OC_4H_7O\end{cases}$ anzusehen.

Tetra-, Penta- und Hexaoxybenzole sind bislang nicht bekannt, doch kennt man einige Verbindungen, welche als substituirte Tetroxybenzole anzusehen sind, nämlich: Tetraoxybenzol-derivate.

Bichlortetroxybenzol: $C_6Cl_2\begin{cases}OH\\OH\\OH\\OH\end{cases}$, auch als Hydrochloranilsäure bezeichnet und durch Einwirkung von Wasserstoff *in statu nascendi* auf Chloranilsäure dargestellt. Und

Tetroxybenzoldisulfonsäure: $C_6(SO_3H)_2\{(OH)_4$.

Chinone. Unter dieser Bezeichnung begreift man eine eigenthümliche Classe aromatischer Verbindungen, welche zu den zweiwerthigen Phenolen in nächster Beziehung stehen. Sie lassen sich von dem Benzol durch Vertretung zweier benachbarter Wasserstoffatome durch zwei Sauerstoffatome ableiten, welche beide nur mit je einer Valenz an den Kohlenstoff angelagert, mit ihrer zweiten Valenz sich wechselseitig binden. Derartige Verbindungen sind natürlich bei allen dem Benzol homologen, und den Benzolkern enthaltenden Kohlenwasserstoffen theoretisch möglich, und es können in ihnen die noch vorhandenen Wasserstoffatome des Benzolkerns durch alle jene Elemente und Atomgruppen vertreten werden, welchen wir bei den Substitutionsderivaten anderer aromatischer Verbindungen begegnen. Zu den zweiwerthigen Phenolen und zwar der Orthoreihe stehen die Chinone insofern in nächster Beziehung, als sie durch Wasserstoff *in statu nascendi* und durch reducirende Substanzen, wie schweflige Säure, mit Leichtigkeit in Bioxybenzole der Orthoreihe übergehen, während die letzteren durch Oxydationsmittel in Chinone verwandelt werden. Chinone.

Benzochinon (Chinon): $C_6H_4O_2 = C_6H_4\begin{cases}O\\O\end{cases}\!\!>$

Diese Verbindung entsteht mit Leichtigkeit bei der Behandlung von Hydrochinon (S. 447) mit oxydirenden Agentien, aber auch bei der Oxydation anderer aromatischer Verbindungen, namentlich auch des Monoxybenzols (Phenols). Am Reichlichsten bildet sie sich beim Erwärmen von Chinasäure mit Braunstein und Schwefelsäure. Auch viele Pflanzenextracte geben bei der trockenen Destillation Chinon. Benzochinon.

Goldgelbe glänzende, durchdringend riechende Nadeln, bei 116° schmelzend, sich aber schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht verflüchtigend. Wenig löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser, in Alkohol und Aether. Geht durch reducirende Substanzen sehr leicht in Hydrochinon über:

$$C_6H_4\begin{cases}O\\O\end{cases}\!\!> + \begin{matrix}H\\H\end{matrix} = C_6H_4\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$$

Bei der Behandlung mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure liefert das Chinon Mono-, Di-, Tri- und Tetrachlorchinon (letzteres auch Chloranil genannt). Alle diese gechlorten Substitutionsderivate stellen gelbe leicht unzersetzt sublimirbare Krystalle dar, und liefern bei der Behandlung mit Wasserstoff *in statu nascendi* gechlorte Hydrochinone, farblose krystallisirte Verbindungen.

Tetrachlorchinon mit Phosphorchlorid behandelt, geht in Perchlorbenzol, C_6Cl_6, über. Durch Behandlung mit Kali verwandelt es sich in das in purpurrothen Krystallen sich ausscheidende Kaliumsalz der Chloranilsäure, $C_6Cl_2(OK)_2 \left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right>$. Die freie Säure, auch als Bichlorbioxychinon bezeichnet, krystallisirt in röthlich weissen glimmerartigen Schuppen.

Wenn bei der Oxydation des Hydrochinons nur die Hälfte desselben in Chinon übergeführt wird, so vereinigen sich Chinon und Hydrochinon zu

Chinhydron.

Chinhydron (grünes Hydrochinon), $C_{12}H_{10}O_4$, dessen Structurformel geschrieben werden kann:

$$C_6H_4 \left\{\begin{matrix}\overset{\frown}{O \quad O}\\OHHO\end{matrix}\right\} C_6H_4$$

grüne glänzende Krystalle mit metallischem Reflex, in Alkohol mit gelber Farbe löslich, durch Kochen mit Wasser in Chinon und Hydrochinon zerfallend; durch Oxydation leicht in Chinon, durch Wasserstoff *in statu nascendi* in Hydrochinon verwandelt.

Im Chinon, Hydrochinon, den gechlorten Chinonen und Hydrochinonen lässt sich der Wasserstoff des Benzolkerns durch OH, NH_2 und SO_3H mit grosser Leichtigkeit vertreten. Von derartigen Derivaten erwähnen wir:

Euthiochronsäure.

Euthiochronsäure (**Bioxychinondisulfonsäure**): $C_6(OH)_2(SO_3H)_2 \left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right>$ und **Monochlorbioxychinonsulfonsäure**: $C_6Cl(OH)_2SO_3H \left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right>$.

Erläuterung der Structur der Chinone.

Hydrochinon und Chinon geben uns Gelegenheit, an einem Beispiele zu zeigen, auf welche Weise man die relative Stellung der die Wasserstoffatome des Benzols ersetzenden Elemente und Atomgruppen zu ermitteln sucht. Man bezeichnet Hydrochinon als Orthobioxybenzol und nimmt darin für die beiden Hydroxyle benachbarte Stellung (1, 2 vergl. S. 434) an. Man nimmt ferner an, dass im Chinon die zwei Sauerstoffatome ebenfalls mit zwei benachbarten Kohlenstoffatomen verbunden sind. In der That sprechen dafür gewichtige Gründe. Man erhält aus Tetrachlorchinon durch Behandlung mit Phosphorchlorid Perchlorbenzol, C_6Cl_6 (s. v. S.); es werden demnach zwei Sauerstoffatome durch zwei Chloratome ersetzt. Wären aber im Chinon zwei Sauerstoffatome mit je zwei Valenzen an den Kohlenstoff gebunden, so

hätte dieses theilweise Sprengung des Benzolringes zur nothwendigen Voraussetzung:

```
        HC
       // \
    HC     C=O
    |      |
    HC     C=O
      \\  /
        HC
```

Wäre aber dies der Fall, so müssten für die austretenden Sauerstoffatome vier Chloratome eintreten, und die Verbindung C_6Cl_8 entstehen, was aber nicht der Fall ist. Es muss daher im Chinon die zweiwerthig fungirende Gruppe $\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}>$ enthalten sein. Binden sich aber zwei Sauerstoffatome mit je einer ihrer Affinitäten wechselseitig, so könnte man sich dies nicht wohl denken, wenn sie durch eine oder zwei Gruppen CH von einander getrennt wären; es erklärt sich vielmehr diese gegenseitige Bindung am Einfachsten, wenn man annimmt, dass sich die zwei Sauerstoffatome an zwei benachbarte Kohlenstoffatome angelagert haben. Ist aber dies der Fall, so wird auch die Stellung der Hydroxyle im Hydrochinon, in welches das Chinon durch Eintritt von Wasserstoff so leicht übergeht, dieselbe, nämlich 1, 2 sein, wobei sich die Gruppe $\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}>$ durch Aufhebung der doppelten Bindung in die Gruppe $\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{OH}$ sehr leicht verwandeln kann. Es spricht endlich für diese Auffassung, dass die beiden Isomeren des Hydrochinons keine Chinone liefern, und von den drei Jodphenolen nur eines durch Schmelzen mit Aetzkali in Chinon übergeführt werden kann, demnach auch dieses der Orthoreihe angehören wird, d. h. J und OH an benachbarten Kohlenstoffatomen enthalten dürfte.

Sulfoderivate des Benzols.

Wenn sich ein zweiwerthiges Schwefelatom an die Stelle eines Wasserstoffatoms an den Benzolkern anlagert, so kann es noch ein Wasserstoffatom, und mithin den Schwefelwasserstoffrest SH in das Benzol einführen, wodurch den Mercaptanen analoge Verbindungen entstehen müssen; den Hydroxylderivaten müssen daher Hydrosulfoderivate entsprechen. Es kann ferner ein zweiwerthiges Schwefelatom zwei Benzolreste C_6H_5 verankern, und werden dadurch dem Phenyläther und überhaupt den Sulfäthern der Fettkörperreihe analoge Verbindungen entstehen. (Mercaptane und Sulfäther des Benzols.) Von derartigen Verbindungen kennt man bis nun folgende:

Monothiobenzol (Phenylmercaptan): C_6H_5SH, bildet sich bei der Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Monoxybenzol (Phenol). Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von widerlichem Geruch, 1·078 specif. Gew. bei 165⁰ siedend. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Setzt sich mit Metallen und Metalloxyden, ähnlich den eigentlichen Mercaptanen, in Mercaptide und Wasser um. **Phenylmercaptan.**

Benzosulfid. **Benzosulfid:** $\frac{C_6H_5}{C_6H_5}>S$,
entsteht neben Monothiobenzol bei der Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Phenol, und ebenso neben diesem bei der trockenen Destillation des benzolsulfonsauren Natriums. Farblose, bei 292° siedende, lauchartig riechende Flüssigkeit von 1·12 specif. Gew. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Geht bei der Behandlung mit Salpetersäure in Sulfobenzid (vergl. S. 443) über.

Phenyldisulfid. **Phenyldisulfid:** $(C_6H_5)_2S_2$, entsteht auf mehrfache Weise, unter anderem durch vorsichtig geleitete Oxydation des Phenylmercaptans mit verdünnter Salpetersäure, und wenn man eine Lösung des letzteren in alkoholischem Ammoniak an der Luft freiwillig verdunsten lässt. Farblose glänzende Nadeln, bei — 60° schmelzend, bei höherer Temperatur unzersetzt destillirend. Geht durch Wasserstoff in Phenylmercaptan über. Durch Oxydation liefert es Benzolsulfonsäure.

Cyanderivate des Benzols.

Sowie es zwei isomere Reihen von Cyaniden der Alkoholradicale Methyl, Aethyl etc. giebt, welche als Nitrile und Isonitrile (Carbylamine) bezeichnet werden, und deren Isomerie darin begründet ist, dass bei den einen $C^{IV}N^{III}$, bei den anderen dagegen $N^{V}C^{IV}$ als einwerthiges Radical fungirt, so müssen auch an den Benzolrest C_6H_5 diese beiden Atomgruppen sich anlagern können, und dadurch Cyanide und Isocyanide des Phenyls entstehen. Die Thatsachen entsprechen auch hier den theoretischen Prämissen.

Benzonitril. **Benzonitril; Phenylcyanid:** C_6H_5CN,
bildet sich bei der Destillation eines Gemisches von brombenzolsulfonsaurem Kalium mit Cyankalium, bei der trockenen Destillation von benzoësaurem Ammonium und auf mehrfache andere Weise. Farbloses, bei 191° siedendes Oel von bittermandelölähnlichem Geruch, wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich. Zerfällt beim Erhitzen mit Alkalien unter Wasseraufnahme in Benzoësäure und Ammoniak. Durch Wasserstoff *in statu nascendi* verwandelt es sich in Benzylamin, $C_7H_5N + 4H = C_7H_9N$.

Phenylcarbylamin. **Isophenylcyanid; Phenylcarbylamin:** C_6H_5NC,
entsteht bei der Destillation eines Gemenges von Anilin, Chloroform und alkoholischer Kalilösung. Im durchfallenden Lichte blaue, im reflectirten grüne Flüssigkeit von blausäureähnlichem Geruch, nicht ohne Zersetzung destillirbar. Verbindet sich mit Cyanquecksilber und anderen Cyanmetallen zu krystallisirenden Verbindungen. Wird von Alkalien kaum angegriffen; spaltet sich aber beim Kochen mit Säuren in Ameisensäure und Anilin: $C_6H_5NC + 2H_2O = CH_2O_2 + C_6H_7N$.

Metallderivate des Benzols.

Von solchen ist ein Einziges bekannt, nämlich:

Quecksilberdiphenyl: $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}Hg''$,

welches entsteht, wenn man Natriumamalgam auf Brombenzol einwirken lässt. Krystallisirt aus Benzol in langen farblosen Prismen, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schmilzt bei 120° und ist in kleinen Mengen sublimirbar. Rasch über 300° erhitzt, zerfällt es in Diphenyl, Benzol und Quecksilber. Erhitzt man es mit Jod, so bildet sich unter Umständen Phenylquecksilberjodid, C_6H_5JHg'', eine ebenfalls krystallisirbare Verbindung. Das analoge Phenylquecksilberchlorid verwandelt sich beim Erwärmen mit feuchtem Silberoxyd in Quecksilbermonophenylhydroxyd, C_6H_5HgOH, eine sehr starke krystallisirbare Base. **Quecksilberdiphenyl.**

2. Homologe des Benzols. Methylirte Benzole und ihre Derivate.

Wenn sich an eine Verwandtschaftseinheit des Benzolkerns ein vierwerthiges Kohlenstoffatom anlagert, so wird dies natürlich nur mit einer Verwandtschaftseinheit gebunden, und führt noch drei Verwandtschaftseinheiten in das Benzol ein; werden sie durch Wasserstoff gesättigt, so wird H durch CH_3, d. h. durch Methyl substituirt, und wir erhalten so die wahren Homologen des Benzols: methylirte Benzole. Möglich sind demnach: **Homologe des Benzols.**

$C_6H_5CH_3$ Methylbenzol
$C_6H_4(CH_3)_2$ Dimethylbenzol
$C_6H_3(CH_3)_3$ Trimethylbenzol
$C_6H_2(CH_3)_4$ Tetramethylbenzol
u. s. w.

In der That ist eine Reihe von Kohlenwasserstoffen bekannt, die nach Abstammung, Zusammensetzung, physikalischen Eigenschaften und nach ihrem chemischen Verhalten als Homologe des Benzols anzusehen sind. Diese Reihe ist:

C_6H_6 = Benzol
C_7H_8 = Toluol
C_8H_{10} = Xylol
C_9H_{12} = Pseudocumol
$C_{10}H_{14}$ = Durol.

Zahlreiche hier mögliche Isomerien.

Diesen dem Benzol wirklich homologen Kohlenwasserstoffen laufen aber andere aromatische Kohlenwasserstoffe parallel, welche mit ihnen nur isomer sind. Z. B.:

$C_6H_4(CH_3)_2$ und $C_6H_5(C_2H_5)$ = C_8H_{10}
Dimethylbenzol Aethylbenzol

$C_6H_3(CH_3)_3$ $C_6H_4(CH_3)(C_2H_5)$ $C_6H_5(C_3H_7)$ = C_9H_{12}
Trimethylbenzol Methyläthylbenzol Propylbenzol
u. s. w.

Aber auch bei den wirklichen Homologen des Benzols sind bereits beim Dimethylbenzol, und bei den Substitutionsderivaten des Monomethylbenzols, welche Cl, Br, J, NO_2, NH_2 etc. im Benzolkern enthalten, zahlreiche Isomerien durch die relative Stellung der substituirenden Atome oder Atomgruppen genau ebenso bedingt, wie bei dem Benzol und seinen Derivaten selbst.

Da nun *a priori* die Möglichkeit vorliegt, dass nicht nur der Wasserstoff des Benzolrestes, so wie er Atom für Atom durch Salzbildner ersetzt werden kann, auch durch Alkoholradicale substituirbar sei, sondern auch der Wasserstoff der Seitenketten austreten, und durch andere Elemente oder Radicale ersetzt werden könne, so wächst die Anzahl möglicher Verbindungen und Isomerien ins Grosse, und erscheint es gerathen, sich, um sich nicht in das Detail zu verlieren, an das Allgemeine zu halten.

Bei den Derivaten der Homologen des Benzols sind daher theoretisch auseinanderzuhalten:

Die Derivate der Homologen des Benzols können aus Veränderungen des Benzolrestes oder der Seitenketten hervorgehen.

1) Derivate, welche aus Veränderungen des Benzolrestes selbst hervorgehen.

2) Derivate, welche aus den Veränderungen der Seitenketten, d. h. der Alkoholradicale resultiren.

Die Derivate der ersten Art sind denen des Benzols in allen Stücken vollkommen analog.

Wir haben daher hier: Chlor-, Brom und Jodsubstitutionsderivate, in welchen der Wasserstoff des Benzolrestes Atom für Atom durch Cl, Br und Jod substituirt erscheint.

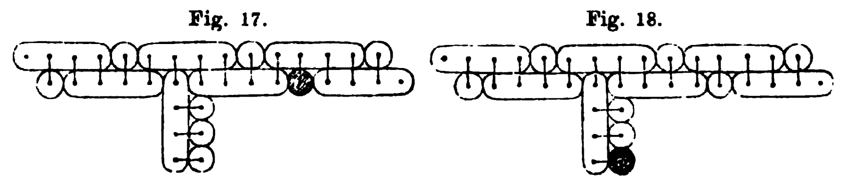
Oxyderivate, und zwar Oxy-, Bioxy-, Trioxyderivate, in welchen der Wasserstoff des Benzolrestes durch OH (Hydroxyl) substituirt ist. Sie gleichen vollkommen den primären Phenolen und sind natürlich mit diesen homolog.

Sulfoderivate, Sulfonsäuren, Nitroderivate und Amidoderivate u. s. w., welche alle den bezüglichen Benzolderivaten homolog sind.

Die Derivate der zweiten Art dagegen, welche aus den Veränderungen der Seitenketten hervorgehen, zeigen vollkommen den Charakter der Derivate der wahren Alkohole der Sumpfgasreihe, was ohne Weiteres verständlich ist, wenn man berücksichtigt, dass diese

Seitenketten aus Alkoholradicalen bestehen (Methyl, Aethyl, Propyl, Amyl u. s. w.). So giebt es zwei isomere Verbindungen von der Formel C_7H_7Cl, nämlich Monochlortoluol und Benzylchlorid. Beide Verbindungen unterscheiden sich dadurch, dass im Monochlortoluol ein H-Atom des Benzolrestes durch Chlor substituirt ist; im Benzylchlorid dagegen ein Wasserstoffatom des Methyls, d. h. der Seitenkette des Toluols. Graphisch versinnlichen die verschiedene Stellung des Chloratoms in beiden isomeren Chlorderivaten die Figuren 17 und 18 (das schraffirte Atom bezeichnet Cl):

Fig. 17. Fig. 18.



In Formeln ausgedrückt:

$$\begin{cases} C_6H_4Cl \\ | \\ C\ H_3 \end{cases} \qquad \begin{cases} C_6H_5 \\ | \\ C\ H_2Cl \end{cases}$$

Monochlortoluol — Benzylchlorid

Das Monochlortoluol verhält sich dem Toluol selbst vollkommen analog, das Chlor ist innig an den Kohlenstoffkern gebunden und schwierig zu eliminiren. Das Benzylchlorür dagegen verhält sich den Chlorüren der Alkoholradicale völlig analog, das Chlor ist darin sehr lose gebunden und leicht zu eliminiren (es befindet sich, wie der Ausdruck der Theorie lautet: an besonders angreifbarer Stelle).

Die durch Veränderungen der Seitenketten der Homologen des Benzols hervorgehenden Derivate sind die Derivate der Alkohole, es sind die aromatischen Alkohole und die aromatischen Säuren. Wir werden sie erst weiter unten abhandeln. **Aromatische Alkohole und Säuren.**

Je nachdem die Substitution im Benzolkern selbst, oder in den Seitenketten erfolgt, leiten sich vom Toluol (Methylbenzol) folgende zwei isomere Reihen ab:

Toluol $C_6H_5\{CH_3$

$C_6H_4Cl\{CH_3$	$C_6H_5\{CH_2Cl$
Monochlortoluol	Benzylchlorid
$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\OH\end{cases}$	$C_6H_5\{CH_2OH$
Cresol	Benzylalkohol
$C_6H_4\begin{cases}NH_2\\CH_3\end{cases}$	$C_6H_5\{CH_2NH_2$
Amidotoluol	Benzylamin

u. s. w.

Homologe des Benzols und Derivate derselben, welche aus Veränderungen des Benzolrestes hervorgehen.

Methylbenzol (Toluol), $C_7H_8 = C_6H_5\{CH_3$.

Toluol.

Wasserhelles, angenehm aromatisch riechendes, stark lichtbrechendes Liquidum von 0·881 specif. Gewicht, bei 111° C. siedend. Wird auch bei — 20° nicht fest. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether. Mit leuchtender Flamme brennbar. Ist im leichten Steinkohlentheer enthalten, und kann daraus durch fractionirte Destillation erhalten werden. Auch bei der trockenen Destillation des Camphers und mehrerer Harze, so des Tolubalsams (daher der Name Toluol), tritt es auf. Rein erhält man es durch Erhitzen eines Gemenges von Toluylsäure und Kalk und auf synthetischem Wege, indem man gleiche Moleküle Monobrombenzol: C_6H_5Br, und Methylbromid oder Jodid mit Natrium behandelt:

Vorkommen und Bildung.

$$\underset{\text{Monobrombenzol}}{C_6H_5Br} + \underset{\text{Methylbromid}}{CH_3Br} + 2Na = \underset{\text{Toluol}}{C_6H_5CH_3} + 2NaBr$$

Allgemeine Reaction zur Synthese aromatischer Kohlenwasserstoffe.

Diese Reaction ist zur synthetischen Darstellung von, den Benzolrest enthaltenden Kohlenwasserstoffen mehrfach angewendet und von allgemeinem Interesse. Bei der Oxydation mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure liefert das Toluol Benzoësäure:

$$\underset{\text{Toluol}}{C_6H_5\{CH_3} + 3O = \underset{\text{Benzoësäure}}{C_6H_5\{CO_2H} + H_2O$$

Chlor-, Brom- und Substitutionsproducte des Toluols.

Chlor-, Brom- und Jodsubstitutionsderivate des Toluols.

Dieselben sind in grosser Anzahl dargestellt. Man erhält sie wenn man auf stark abgekühltes, oder mit etwas Jod versetztes Toluol Chlor oder Brom einwirken lässt, während bei Siedhitze und Abwesenheit von Jod Derivate entstehen, in welchen Wasserstoffatome des Methyls, also nicht des Benzolrestes substituirt sind. Die Jodsubstitutionsderivate werden nicht durch directe Substitution, sondern durch indirecte, vornehmlich durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf die Diazoverbindungen des Toluols erhalten. Sehr charakteristisch ist das Verhalten der Monosubstitutionsproducte bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und concentrirter Schwefelsäure. Die Substitutionsderivate, bei welchen die Substitution im Methyl stattgefunden hat, gehen dabei wie das Toluol selbst, in Benzoësäure über, diejenigen aber, welche den Salzbildner im Benzolkern enthalten, liefern bei der Oxydation substituirte (Chlor, Brom, Jod enthaltende) Benzoësäuren, oder durch tiefer greifende Zersetzung gar keine aromatischen Säuren.

Mehr als **sieben** Atome Chlor lassen sich nicht in das Toluol einführen, da bei weiterer Einwirkung das Molekül zerfällt, und Perchlorbenzol, C_6Cl_6 entsteht.

Wir unterlassen die Aufzählung der ausserordentlich zahlreichen derartigen Derivate, da sie kein besonderes Interesse im Einzelnen darbieten.

Nitrosubstitutionsderivate des Toluols.

Es sind drei isomere Nitrotoluole (*Ortho-*, *Meta-* und *Paranitrotoluol*), ein Di- und ein Trinitrotoluol bekannt.

Orthonitrotoluol: $C_6H_4NO_2\{CH_3$, bildet sich bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Toluol neben Paranitrotoluol. Bei 222 bis 223° siedende Flüssigkeit, in der Kälte krystallinisch erstarrend. Liefert bei der Oxydation Orthonitrobenzoësäure. Kann auch aus Paratoluidin erhalten werden. Orthonitrotoluol.

Metanitrotoluol entsteht auf indirectem Wege durch Kochen von schwefelsaurem Diazonitrotoluol mit Alkohol. Krystallinische, bei + 16° schmelzende Masse bei 230 bis 231° siedend. Metanitrotoluol.

Paranitrotoluol wird bei der Behandlung von Toluol mit rauchender Salpetersäure erhalten. Gelbliche, bei 54° schmelzende, bei 236° siedende Krystalle.

Auch von **Dinitrotoluol**, $C_6H_3(NO_2)_2.\{CH_3$, sind zwei isomere Modificationen bekannt. Vom **Trinitrotoluol**, $C_6H_2(NO_2)_3\{CH_3$, nur eine. Dinitro- u. Trinitrotoluol.

Amidoderivate des Toluols.

Amidotoluole (Toluidine): $C_7H_9N = C_6H_4(NH_2)\{CH_3$.

So wie es drei isomere Nitrotoluole giebt, so sind auch drei isomere Toluidine bekannt. Jedem Nitrotoluol entspricht demnach ein Amidotoluol, welches aus dem ersteren durch Reduction entsteht. Den Uebergang der Nitrotoluole in die Amidotoluole erläutert nachstehende Formelgleichung: Toluidine.

$$\underset{\text{Nitrotoluol}}{C_6H_4(NO_2)\{CH_3} + 6H = \underset{\text{Amidotoluol}}{C_6H_4(NH_2)\{CH_3} + 2H_2O$$

1) **Paramidotoluol. Toluidin.** Krystallisirt aus verdünntem Weingeist in farblosen glänzenden Tafeln von jenem des Anilins ganz ähnlichen Geruch. Schmilzt bei + 45° und siedet bei 202°. In Wasser ist es etwas löslich. In der wässerigen Lösung ruft Chlorkalk nicht die für Anilin charakteristische violette Färbung hervor. Löst man es in concentrirter Schwefelsäure, fügt einen Tropfen Salpetersäure hinzu und schüttelt, so färbt sich die Lösung zuerst tiefblau, dann violett. Seine Paramidotoluol.

Salze krystallisiren meist leicht und schön. Das oxalsaure Salz ist in Wasser und Weingeist ziemlich schwer löslich. Im Uebrigen gleicht es dem Anilin. Mit Acetylchlorid behandelt, liefert es Paracettoluid, $C_6H_4(NHC_2H_3O)\{CH_3$, bei 145° schmelzende in 0·89 Thln. Wasser lösliche Krystalle.

Paratoluidin ist neben Orthotoluidin im rohen Toluidin des Handels enthalten, und wird durch Reduction des Paranitrotoluols rein dargestellt.

Metamido-toluol. Pseudo-toluidin.

Metamidotoluol. Pseudotoluidin, durch Reduction des Metanitrotoluols erhalten, ist flüssig, erstarrt noch nicht bei — 13°, hat das specif. Gew. 0·998 und siedet bei 197°. Färbt sich nicht mit Schwefelsäure und Salpetersäure, färbt sich aber, wenn rein, mit Chlorkalk roth. Giebt mit Chloracetyl ein in Büscheln krystallisirendes, bei 65·5 schmelzendes Acettoluid, von dem sich bei 19° in 1000 Wasser 8·6 Thle. lösen.

Ortho-amidotoluol (Orthotoluidin).

Orthoamidotoluol (Orthotoluidin) aus Orthonitrotoluol ist ebenfalls flüssig, kommt im Siedepunkt und specifischen Gewicht mit dem Metamidotoluol nahezu überein, giebt aber mit Chloracetyl ein bei 107° schmelzendes, in Nadeln krystallisirendes Acettoluid, von dem sich bei 14° in 1000 Thln. Wasser 4·4 Thle. lösen.

Auch Nitro- und gechlorte Toluidine sind dargestellt. Weiterhin Diamidotoluol (Toluylendiamin), $C_6H_3(NH_2)_2\{CH_3$, durch Einwirkung reducirender Agentien auf Dinitrotoluol. Auch Azo- und Diazoverbindungen des Toluols kennt man.

Sulfonsäuren des Toluols.

Toluolsulfonsäure u. Toluolschweflige Säure.

Toluolsulfonsäure: $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\SO_3H\end{cases}$, erhält man in zwei isomeren Modificationen beim Auflösen von Toluol in schwach rauchender Schwefelsäure. Starke Säure, gut krystallisirbare Salze und gechlorte Substitutionsderivate liefernd. Auch eine

Toluolschweflige Säure: $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\SO_2H\end{cases}$, ist dargestellt. Beim Erhitzen mit Aetzkali zerfällt sie in schwefligsaures Kalium und Toluol.

Hydroxylderivate des Toluols (Toluphenole).

Monoxytoluole (Kresole): $C_7H_8O = C_6H_4\begin{cases}CH_3\\OH\end{cases}$.

Monoxy-toluole.

Je nach der relativen Stellung der beiden Seitenketten (OH und CH_3) sieht die Theorie die Existenz dreier isomerer Monoxytoluole voraus, und in der That sind auch drei Cresole bekannt. In ihrem allgemeinen Charakter gleichen sie dem Benzophenol.

1) **Orthokresol**, aus einer der beiden isomeren Toluolsulfonsäuren dargestellt: Orthokresol.

$$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\SO_3H\end{cases} + KOH = C_6H_4\begin{cases}CH_3\\OH\end{cases} + KHSO_3$$

Toluolsulfonsäure Kresol

ist eine wasserhelle, bei 190° siedende Flüssigkeit, in der Kälte nicht erstarrend. Geht bei längerem Erhitzen mit Kalihydrat in Salicylsäure über.

2) **Metakresol** beim Erwärmen von Thymol (vergl. weiter unten) mit Phosphorsäureanhydrid entstehend, ist eine farblose wie Phenol riechende Flüssigkeit, bei 195 bis 200° siedend, in stärkster Kälte nicht erstarrend. Liefert beim Schmelzen mit Kalihydrat Oxybenzoësäure. Von dieser Modification ist auch der Methyläther dargestellt. Metakresol

3) **Parakresol**, wird aus der zweiten Modification der Toluolsulfonsäure erhalten; bildet sich aber auch beim Kochen des aus Paratoluidin bereiteten schwefelsauren Diazotoluols mit Wasser. Farblose, bei 35·5° schmelzende Prismen von phenolartigem Geruch, bei 198° siedend. In Wasser schwer löslich. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine vorübergehende blaue Färbung. Liefert beim Schmelzen mit Aetzkali Paraoxybenzoësäure. Auch von dieser Modification sind Aether, nämlich Methyläther, Aethyläther und essigsaures Kresol dargestellt. Parakresol.

Von den Substitutionsderivaten der Kresole erwähnen wir besonders:

Dinitrokresol: $C_6H_2(NO_2)_2\begin{cases}CH_3\\OH\end{cases}$, da ein Salz dieses Nitroderivates, das im Handel vorkommende Victoriagelb oder Anilinorange ist, und Trinitrokresol, $C_6H(NO_2)_3\begin{cases}CH_3\\OH\end{cases}$, welches mit Cyankalium und Wasser behandelt Kresylpurpursäure, $C_9H_7N_5O_6$, liefert. Sie ist der Phenylpurpursäure sehr ähnlich. Das im Steinkohlentheer neben Phenol enthaltene Kresol ist auch in der Kälte flüssig und wahrscheinlich ein Gemenge isomerer Kresole.

Victoriagelb, ein Salz des Dinitrokresols. Kresylpurpursäure.

Bioxytoluole: $C_7H_8O_2 = C_6H_3\begin{cases}CH_3\\OH.\\OH\end{cases}$

Als solche sind zwei organische Verbindungen anzusprechen:

1) **Homobrenzkatechin**. Dickliche, ölige, bei gelindem Erwärmen schon sich partiell verflüchtigende Flüssigkeit, welche bis nun nicht krystallisirt erhalten werden konnte. Es verhält sich im Uebrigen dem Brenzkatechin sehr ähnlich, seine Lösung giebt mit Bleizucker einen Niederschlag. Homobrenzkatechin.

Man erhält Homobrenzkatechin durch Behandlung des Kreosols: seines sauren Methyläthers, mit Jodwasserstoffsäure, oder mit Jod und Phosphor bei Gegenwart von Wasser. Kreosol spaltet sich vollkommen

analog dem sauren Methyläther des Brenzkatechins (Guajacol) in Homobrenzkatechin und Methyljodid.

Kreosol.

Kreosol. Homobrenzkatechinmonomethyläther: $C_6H_3\{CH_3$ $OH.OCH_3$. Dem Guajacol sehr ähnlich, nur etwas weniger milde riechende, stark lichtbrechende ölige Flüssigkeit von 1,0894 specif. Gewicht, bei 219° unzersetzt siedend. In Wasser wenig löslich, in Alkohol, Aether und Eisessig in allen Verhältnissen, reducirt beim Erwärmen Silberlösung spiegelnd. Seine weingeistige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid schön grasgrün. Mit Jodwasserstoff behandelt, spaltet es sich in Homobrenzkatechin und Methyljodid. Mit Kali verbindet es sich zu den schön krystallisirenden Verbindungen: $C_8H_9KO_2 + 2H_2O$ und $C_8H_9KO_2, C_8H_{10}O_2 + H_2O$.

Das Kreosol ist ein Bestandtheil des Buchenholztheerkreosots, ausserdem aber auch neben Guajacol unter den Producten der Destillation des Guajakharzes nachgewiesen.

Kreosot.

Unter der Bezeichnung Kreosot kommen zwei verschiedene Producte in den Handel: Steinkohlentheer- und Buchenholztheerkreosot. Ersteres aus dem Steinkohlentheeröl gewonnen, ist im Wesentlichen ein Gemenge von Phenol, Kresol und Kohlenwasserstoffen. Letzteres, aus Buchenholztheer gewonnen, enthält vorwiegend Guajacol und Kreosol, jedoch in wechselnden Verhältnissen, ausserdem, wie es scheint, unter Umständen auch Phenol und Kresol.

Orcin

2) **Orcin.** Dieses Bioxytoluol tritt als Zersetzungsproduct der sogenannten Flechtensäuren, die wir weiter unten kennen lernen werden, sehr häufig neben anderen Spaltungsproducten auf, bildet sich aber ausserdem auch noch bei der Behandlung von Aloë mit schmelzendem Aetzkali. Das Orcin ist das für die Anwendung der Flechten als Färbematerial wichtigste Zersetzungsproduct derselben, da es ein sogenanntes Chromogen ist, welches an der Luft unter Mitwirkung von Ammoniak in sehr schöne Farbstoffe übergeht.

ist ein für die Färberei wichtiges Chromogen.

Bildung und Darstellung.

Seine Bildungsweisen sind sehr mannigfache. Am Leichtesten aber erhält man es rein, indem man die Farbflechten: Roccella- und Variolariaarten mit Kalkmilch digerirt, die colirte Lösung einige Stunden unter Zusatz von Kalkmilch kocht, sodann den Kalk durch Einleiten von Kohlensäure ausfällt, zur Trockne eindampft, und den Rückstand mit Weingeist behandelt, welcher das Orcin aufnimmt. Aus der weingeistigen, oder ätherischen Lösung wird es durch Abdampfen wieder krystallisirt erhalten. Beim Kochen der Farbflechten mit Kalk geht die Orsellinsäure, $C_8H_8O_4$, unter Abspaltung von Kohlensäure in Orcin über:

$$\underset{\text{Orsellinsäure}}{C_8H_8O_4} = \underset{\text{Orcin}}{C_7H_8O_2} + CO_2$$

Das Orcin krystallisirt mit 1 Mol. Krystallwasser in grossen sechsseitigen Prismen, welche bei 58° schmelzen, ihr Krystallwasser verlieren und bei etwa 290° unzersetzt sublimiren. Auch schon bei niedrigerer Temperatur verflüchtigt es sich theilweise. Es schmeckt süss und ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Die wässerigen Lösungen

werden durch basisch-essigsaures Blei gefällt, durch Eisenchlorid dunkelviolett gefärbt. Auch Chlorkalk erzeugt eine tief violette, bald jedoch verschwindende Färbung. Am Lichte und an der Luft färbt es sich bald röthlich. Mit trocknem Ammoniak giebt es eine krystallisirte Verbindung $C_7H_8O_2 + NH_3$. Mit den Chloriden der Säureradicale liefert es ätherartige Verbindungen, die denen des Phenols analog sind. So giebt es mit Acetylchlorid Essigsäure-Orcinäther: $C_6H_3\begin{cases}CH_3\\OC_2H_3O\\OC_2H_3O\end{cases}$, unzersetzt sublimirbare Nadeln. Essigsäure-Orcinäther.

Die wichtigste Veränderung aber, die es erleidet, ist die bei gleichzeitiger Einwirkung von Ammoniak und Sauerstoff erfolgende, wobei es in Orceïn oder Flechtenroth übergeht.

Orceïn: $C_7H_7NO_3$. Dasselbe macht einen Hauptbestandtheil der Orseille des Handels aus, und entsteht aus dem Orcin wahrscheinlich nach der Formelgleichung: Orceïn.

$$\underset{\text{Orcin}}{C_7H_8O_2} + NH_3 + 3O = \underset{\text{Orceïn}}{C_7H_7NO_3} + 2H_2O$$

Amorphes rothes Pulver, schwer löslich in Wasser, in Alkohol mit scharlachrother Farbe sich lösend. Aus seinen Lösungen in Alkalien, die Purpurfarbe besitzen, wird es durch Essigsäure in rothen Flocken gefällt. Durch Behandlung mit Reductionsmitteln wird es entfärbt. Seine alkalischen Lösungen bilden mit Metallsalzen schön rothe Lacke. Mit Chlorkalk färbt es sich blutroth. Seine Bedeutung für die Färberei.

Auf der Bildung des Orceïns beruht die Anwendung vieler Flechten zur Bereitung rother Handelsfarbstoffe (*Orseille*, *Cudbear*, *Persio*). Die fein gemahlenen Flechten werden mit faulem Harn und Kalk, oder mit Ammoniakwasser vermischt, längere Zeit der Luft ausgesetzt. In ähnlicher Weise wird der Lackmusfarbstoff aus *Lecanora tartarea* bereitet, der übrigens auch direct aus Orcin erhalten werden kann, indem man letzteres mit 1 Thl. Ammoniak, 25 Thln. krystallisirter Soda und 5 Thln. Wasser 4 bis 5 Tage unter öfterem Umschütteln in einem lose verschlossenen Gefässe auf 60 bis 80° erwärmt, und hierauf durch Salzsäure den Lackmusfarbstoff fällt. So dargestellt, zeigt er metallischen Reflex, löst sich in Wasser wenig, leicht in Alkohol und Aether. Wird durch Säuren roth, durch Alkalien wieder blau gefärbt, woher die bekannte Anordnung in der analytischen Chemie. Lackmusfarbstoff.

Das Chinon der Toluolreihe ist nicht bekannt; wohl aber sind Tri- und Tetrachlortoluchinon: Toluchinone.

$$C_6Cl_3\begin{cases}CH_3\\O\\O\end{cases}\!\!> \quad \text{und} \quad C_6Cl_3\begin{cases}CH_2Cl\\O\\O\end{cases}\!\!>$$

und Trichlortoluhydrochinon, $C_6Cl_3\begin{cases}CH_3\\OH\\OH\end{cases}$, erstere beiden durch Behandlung von Kresol aus Steinkohlentheer und aus Holztheerkreosot mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure dargestellt.

Von Sulfoderivaten des Toluols kennt man ein Monosulfotoluol, $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\SH\end{cases}$.

Dimethylbenzole (Xylole): $C_8H_{10} = C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases}$.

Dimethylbenzole. Die Theorie lässt drei isomere Dimethylbenzole möglich erscheinen (1, 2; 1, 3; 1, 4) und in der That sind auch drei aromatische Kohlenwasserstoffe, welche als zweifach methylirte Benzole anzusprechen sind, bekannt.

Alle drei sind farblose, aromatisch riechende, unzersetzt destillirbare Flüssigkeiten, wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Zwei davon (*Meta-* und *Paraxylol*) sind in dem bei 136° bis 139° siedenden Antheile des leichten Steinkohlentheeröls, aber auch im Erdöle von Burmah enthalten, lassen sich aber nicht von einander trennen.

Orthoxylol. 1) **Orthoxylol.** Wird durch Destillation von Paraxylylsäure mit überschüssigem Kalk erhalten. Farbloses, bei 140 bis 141° siedendes Liquidum. Liefert bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure Orthotoluylsäure, und wird von Chromsäure völlig verbrannt.

Metaxylol. 2) **Metaxylol** (Isoxylol). Wird rein durch Destillation von Xylylsäure oder von Mesitylensäure mit überschüssigem Kalk erhalten. Siedet bei 137° und wird von verdünnter Salpetersäure kaum angegriffen; mit Chromsäure oxydirt, liefert es Terephtalsäure.

Paraxylol. 3) **Paraxylol.** Erhält man durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von Jodmethyl und Parabromtoluol. Farblose, bei 136° siedende Flüssigkeit. In der Kälte zu bei + 15° schmelzenden Krystallen erstarrend. Wird von verdünnter Salpetersäure zu Paratoluylsäure, von Chromsäure zu Terephtalsäure oxydirt.

Derivate sind namentlich von Meta- und Paraxylol dargestellt. So von Metaxylol:

Derivate der Xylole. Mono-, Di- und Tetrabromxylol, Nitro-, Dinitro- und Trinitroxylol, Amidoxylol (Xylidin), $C_6H_3(NH_2)\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases}$, Diamidoxylol, $C_6H_2(NH_2)_2\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases}$, und mehrere nitrirte Amidoxylole.

Vom Paraxylol kennt man das Bibrom-, Dinitro- und Trinitrosubstitutionsderivat.

Hydroxylderivate der Xylole (Xylophenole).

Monoxyxylole: $C_8H_{10}O = C_6H_3(OH)\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases}$.
(Xylenole)

Monoxyxylole. Von den vielen theoretisch möglichen Modificationen der Xylenole sind bis nun drei bekannt.

1) **Festes Xylenol.** Entsteht beim Erhitzen von Oxymesitylensäure mit Kalihydrat; neben der untenstehenden Verbindung auch, wenn das aus Steinkohlentheeröl gewonnene Gemenge von Meta- und Paraxylol durch Behandlung mit Schwefelsäure in Sulfonsäuren verwandelt wird, und die Kaliumsalze dieser Säuren mit Kalihydrat verschmolzen werden. Farblose, bei 75° schmelzende Krystalle, bei 213·5 siedend. Specif Gew. bei 8° 0·97, löslich in Alkohol und Aether. Festes Xylenol.

2) **Flüssiges Xylenol.** Entsteht neben der vorigen Verbindung. Farblose, bei 211·5° siedende Flüssigkeit von 1·036 specif. Gew. bei 0°. Etwas löslich in Wasser. Flüssiges Xylenol.

3) **Phlorol,** Product der trockenen Destillation der Phloretinsäure mit Kalk, und vielleicht in den Theerölen enthalten. Farbloses, öliges, das Licht stark brechendes Liquidum von 1·037 specif. Gew.; bei 220° siedend. Färbt einen mit Salzsäure getränkten Fichtenspan wie Phenol. Phlorol.

Bioxyxylole: $C_6H_2(OH)_2\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases}$

als solche können betrachtet werden:

1) **Hydrophloron,** durch Einwirkung von schwefliger Säure auf in Wasser suspendirtes Phloron (s. unten) erhalten. Farblose, perlmutterglänzende Blättchen, leicht schmelzbar und sublimirbar, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether; geht durch oxydirende Substanzen leicht in Phloron über. Hydrophloron.

2) **Betaorcin,** aus einigen Flechtensäuren in ähnlicher Weise wie das Orcin gebildet. Prismatische Krystalle bildender, sublimirbarer, in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslicher Körper. Färbt sich an ammoniakhaltiger Luft roth. Betaorcin.

3) **Veratrol,** durch trockene Destillation der Veratrumsäure mit Aetzbaryt erhalten, farbloses, bei 202 bis 205° siedendes Oel, bei + 15° krystallinisch erstarrend. Veratrol.

Das Chinon der Xylolreihe:

Xylochinon, Phloron: $C_6H_2\begin{cases}(CH_3)_2\\O\\O\end{cases}>$, aus Steinkohlen- und Buchenholzkreosot durch Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure erhalten, stellt gelbe, nadelförmige Krystalle dar, die einen eigenthümlichen durchdringenden Geruch besitzen, ohne Zersetzung sublimirbar und in heissem Wasser ziemlich löslich sind. Durch reducirende Agentien geht es sehr leicht in Hydrophloron über, und liefert überhaupt die den Chinonen eigenthümlichen Derivate. Phloron.

Trimethylbenzole: $C_9H_{12} = C_6H_3\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{cases}$,

sind bis nun zwei bekannt:

Mesitylen.

1) **Mesitylen,** entsteht neben anderen Verbindungen bei der Destillation eines Gemisches von Aceton (s. d. S. 197) und Schwefelsäure, und wird aus dem öligen Destillat durch fractionirte Destillation abgeschieden. Seine Bildung kann man sich durch Abspaltung von 3 Mol. Wasser aus 3 Mol. Aceton erfolgend denken:

$$\underset{\text{3 Mol. Aceton}}{3(C_3H_6O)} = \underset{\text{Mesitylen}}{C_9H_{12}} + 3H_2O$$

Wasserhelle, stark lichtbrechende, bei 163⁰ siedende Flüssigkeit; bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure Mesitylensäure und Uvitinsäure liefernd; durch Chromsäure wird es in Trimesinsäure verwandelt. Durch Erhitzen mit Jodphosphonium auf 300⁰ geht es in einen bei 136⁰ siedenden Kohlenwasserstoff C_9H_{18} über, der bei der Oxydation dieselben Producte liefert, wie das Mesitylen.

Von Derivaten des Mesitylens sind dargestellt: Mono-, Di- und Trichlormesitylen; Mono-, Di- und Tribrommesitylen; Nitro-, Dinitro- und Trinitromesitylen; Amido- und Diamidomesitylen und nitrirte Amidoderivate, endlich eine Mesitylensulfonsäure. Oxyderivate sind nicht bekannt.

Pseudocumol.

2) **Pseudocumol,** ist in gewissen Steinkohlentheersorten neben Mesitylen enthalten, wird aber rein erhalten, indem man ein Gemisch von Monobromxylol (Para- oder Metareihe) und Jodmethyl mit Natrium behandelt. Farblose, bei 166⁰ siedende Flüssigkeit. Geht bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure in Xylylsäure und Xylidinsäure über.

Von Pseudocumol sind Brom-, Nitro- und Amidosubstitutionsderivate dargestellt.

Tetramethylbenzol: $C_{10}H_{14} = C_6H_2\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_3\\CH_3\end{cases}$.
(Durol)

Tetramethylbenzol.

Man erhält diesen Kohlenwasserstoff auf synthetischem Wege aus dem vorigen, indem man Monobrompseudocumol mit Methyljodid und Natrium behandelt. Farblose, in Alkohol, Aether und Benzol lösliche Krystalle, bei + 79 bis 80⁰ schmelzend. Siedpunkt 189 bis 191⁰. Leichter wie Wasser, sich mit Wasserdämpfen verflüchtigend, mit leuchtender Flamme brennbar. Geht bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure in Cumylsäure und Cumidinsäure über.

Von Substitutionsderivaten sind Dinitrocumol und Dibromcumol dargestellt.

Zweite Gruppe.

Dem Benzol nicht homologe substituirte Benzolkohlenwasserstoffe und ihre Derivate.

Aethylbenzol: $C_8H_{10} = C_6H_5\{C_2H_5$.

Dem Dimethylbenzol (Xylol) isomer. Auf synthetischem Wege durch Behandlung eines mit Aether verdünnten Gemisches von Brombenzol und Aethylbromid mit Natrium dargestellt. Farblose, bei 134° siedende Flüssigkeit von 0,866 specif. Gewicht. Liefert bei der Oxydation, sowohl mit Salpetersäure, wie mit Chromsäure: Benzoësäure. Aethylbenzol.

Es sind verschiedene Derivate dieses Kohlenwasserstoffs dargestellt; ausser Brom- und Nitroderivaten auch Aethylbenzolsulfonsäure, deren Kaliumsalz mit Aetzkali verschmolzen

Aethylphenol: $C_6H_4\begin{cases}C_2H_5\\OH\end{cases}$

liefert. Grosse farblose, prismatische Krystalle von phenolartigem Geruch; bei 47 bis 48° schmelzend, bei 211° siedend. In Berührung mit Wasser wird es flüssig, ohne sich darin zu lösen. Löslich in Alkohol und Aether. Giebt mit Brom Tetrabromäthylphenol, $C_6Br_4\begin{cases}C_2H_5\\OH\end{cases}$. Aethylphenol.

Aethylmethylbenzol (Aethyltoluol): $C_9H_{12} = C_6H_4\begin{cases}C_2H_5\\CH_3\end{cases}$.

Dem Trimethylbenzol isomer. Wird wie das Aethylbenzol aus Parabromtoluol und Jodäthyl durch Einwirkung von Natrium erhalten. Bei 159° siedende Flüssigkeit. Liefert bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure Paratoluylsäure, mit Chromsäure Terephtalsäure. Aethylmethylbenzol.

Propylbenzol (Cumol): $C_9H_{12} = C_6H_5\{C_3H_7$.

Dem Trimethylbenzol und Aethylmethylbenzol isomer. Entsteht beim Erhitzen von Cuminsäure mit Aetzbaryt, oder Kalk. Farblose, bei 151° siedende Flüssigkeit. Durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Monobrombenzol und normalem Propylbromid wird ein dem Cumol ausserordentlich ähnlicher, aber bei 157° siedender Kohlenwasserstoff erhalten. Vielleicht ist das Cumol Isopropylbenzol, der letzterwähnte Kohlenwasserstoff aber normales Propylbenzol. Cumol.

Propylmethylbenzol (Propyltoluol, Cymol):

$$C_{10}H_{14} = C_6H_4\begin{cases}CH_3\\C_3H_7\end{cases}.$$

Isomer dem Tetramethylbenzol. Ist im Römisch-Kümmelöl (dem flüchtigen Oele der Samen von *Cuminum Cyminum*) neben dem Aldehyde Cymol.

der Cuminsäure und anderen Stoffen enthalten. Entsteht neben Toluol. Xylol, Mesitylen und anderen Kohlenwasserstoffen bei der Destillation des Camphers mit wasserentziehenden Agentien (Chlorzink, Phosphorsäureanhydrid); am Leichtesten beim Erwärmen von Campher mit Phosphorpentasulfid. Bei 178° siedende Flüssigkeit, bei der Oxydation Toluylsäure und Terephtalsäure liefernd. Das Hydroxylderivat:

Propyl-methyl-phenol.

Propylmethylphenol (Cymophenol): $C_6H_3\begin{cases}CH_3\\C_3H_7\\OH\end{cases}$, aus cymolsulfonsaurem Kalium durch schmelzendes Aetzkali gewonnen, ist ein gelbes dickliches bei 230° siedendes Oel. Als eine isomere Modification des Propylmethylphenols ist aufzufassen:

Thymol.

Thymol: $C_{10}H_{13}OH$, Bestandtheil des Thymianöles (von *Thymus serpillum*), des Monardaöls (von *Monarda punctata*) und von *Ptychotis ajowan*, zugleich mit Cymol und Thymen. Man erhält es aus den Oelen, indem man solche mit Natronlauge ausschüttelt, mit Wasser verdünnt und die so erhaltene wässerige Lösung der Natriumverbindung mit Salzsäure zersetzt. Grosse farblose, bei + 44° schmelzende Krystalle von thymianähnlichem Geruch, bei 230° siedend. Wenig löslich in Wasser. leicht in Alkohol und Aether. Mit Natrium liefert es Natriumthymolat: $C_{10}H_{13}NaO$. Zerfällt beim Erwärmen mit Phosphorsäureanhydrid in Propylen und den Phosphorsäureäther des Metakresols (S. 460).

Von Derivaten des Thymols kennt man:

Methyl-, Aethyl-, Amyl-, Pseudocumol- und Benzoylthymol. Thymolsulfonsäure, das Bioxyderivat:

Thymo-hydrochinon.

Thymohydrochinon: $C_{10}H_{14}O_2 = C_6H_2\begin{cases}CH_3\\C_3H_7\\OH\\OH\end{cases}$, aus dem Thymochinon durch Behandlung mit schwefliger Säure dargestellt, wasserhelle, glasglänzende, vierseitige Prismen, bei 139·5° schmelzend, in höherer Temperatur unzersetzt sublimirend; leicht löslich in siedendem Wasser. Wird durch oxydirende Agentien leicht in

Thymo-chinon.

Thymochinon: $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_2\begin{cases}CH_3\\C_3H_7\\O\\O\end{cases}>$, verwandelt. Wird bei der Destillation von Thymol mit Braunstein und Schwefelsäure erhalten. Gelbe Tafeln, bei 45·5° schmelzend, bei 200° siedend, von eigenthümlichem, durchdringendem Geruch, mit den Wasserdämpfen flüchtig. Liefert Bromsubstitutionsderivate. Monobromthymochinon giebt mit Kalilauge erwärmt, lange gelbe Nadeln von Oxythymochinon: $C_{10}H_{11}(OH)O_2$.

Aethyldimethylbenzol (Aethylxylol): $C_{10}H_{14} = C_6H_3\begin{cases}C_2H_5\\CH_3\\CH_3\end{cases}$.

Isomer mit Tetramethylbenzol und Propylmethylbenzol. Auf synthetischem Wege aus Bromxylol, Jodäthyl und Natrium erhalten bei 184° siedendes Liquidum. Aethylxylol.

Diäthylbenzol: $C_{10}H_{14} = C_6H_4\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5\end{cases}$.

Isomer dem Tetramethylbenzol, Propylmethylbenzol und dem Aethyldimethylbenzol. Durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Bromäthylbenzol und Jodäthyl erhalten, bei 178 bis 179° siedende Flüssigkeit. Giebt bei der Oxydation Aethylbenzoësäure und Terephtalsäure. Diäthylbenzol.

Isobutylbenzol: $C_{10}H_{14} = C_6H_5\{C_4H_9$.

Isomer dem Tetramethylbenzol, Propylmethylbenzol, Aethyldimethylbenzol, und Diäthylbenzol. Durch Einwirkung von Natrium auf Brombenzol und Isobutyljodid erhalten, bei 159 bis 161° siedende Flüssigkeit; giebt bei der Oxydation Benzoësäure. Isobutylbenzol.

Es giebt demnach nicht weniger wie fünf aromatische Kohlenwasserstoffe von der Formel $C_{10}H_{14}$.

Noch sehr wenig studirt sind nachstehende Kohlenwasserstoffe mit höherem Kohlenstoffgehalt:

Amylbenzol: $C_{11}H_{16} = C_6H_5\{C_5H_{11}$, Siedep. 193°; bei der Oxydation Benzoësäure liefernd. **Amylmethylbenzol:** $C_{12}H_{18} = C_6H_4\begin{cases}CH_3\\C_5H_{11}\end{cases}$; Siedep. 213°; und **Amyldimethylbenzol:** $C_{13}H_{20} = C_6H_3\begin{cases}(CH_3)_2\\C_5H_{11}\end{cases}$; Siedep. 232°. Sie werden alle auf synthetischem Wege nach der allgemeinen Methode erhalten.

Aethenylbenzol; Styrol: $C_8H_8 = C_6H_5\begin{cases}CH\\ \parallel\\CH_2\end{cases}$.

Wie die Formel andeutet, ist dieser aromatische Kohlenwasserstoff als phenylirtes Aethylen zu betrachten, d. h. als Aethylen, C_2H_4, in welchem 1 At. Wasserstoff durch den Benzolrest C_6H_5 (Phenyl) substituirt ist. Styrol.

Ist im Storax, dem dickflüssigen Safte der Rinde von *Liquidambar orientale* enthalten, und wird daraus durch Destillation mit Wasser und kohlensaurem Natrium erhalten. Auch im Steinkohlentheer scheint es vorzukommen, und kann aus Aethylen und Acetylen gewonnen wer-

den, wenn man diese Kohlenwasserstoffe durch glühende Röhren leitet. Man gewinnt es endlich durch trockene Destillation der Zimmtsäure mit Baryt, und wenn man Benzoläthylbromid: $C_6H_5\{C_2H_4Br$, d. h. Aethylbenzol, in welchem 1 At. H des Aethyls durch Brom ersetzt ist, mit alkoholischem Kali erhitzt. Farbloses, leicht bewegliches, stark lichtbrechendes Liquidum von 0·924 specif. Gew. bei 146° siedend. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich mit Jod zu der Verbindung $C_8H_8J_2$, Krystalle, welche sich rasch zersetzen, und wie man annehmen kann, durch Uebergang der doppelten Bindung des Kohlenstoffs in der Gruppe C_2H_3 in die einfache gebildet werden:

$$C_6H_5\left\{\begin{matrix}CH\\ \|\\ CH_2\end{matrix}\right. \qquad C_6H_5\left\{\begin{matrix}CH_2\\ |\\ CHJ_2\end{matrix}\right. \text{(Styroljodid).}$$

Metastyrol. Beim Aufbewahren, sehr rasch aber beim Erwärmen auf 200° verwandelt sich das Styrol in das polymere Metastyrol, eine feste, amorphe, durchsichtige Masse, die bei der Destillation wieder in Styrol übergeht. Oxydirende Agentien verwandeln Styrol in Benzoësäure. In seinen Substitutionsderivaten ist nicht Wasserstoff des Benzolrestes, sondern des Aethylenrestes (Alkoholradicals) ersetzt, und werden dieselben daher weiter unten betrachtet.

Acetenylbenzol: $C_8H_6 = C_6H_5\left\{\begin{matrix}C\\ \|\|\\ CH\end{matrix}\right.$.

Acetenylbenzol. Dieser Kohlenwasserstoff: Acetylen, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch Phenyl, C_6H_5, ersetzt ist, bildet sich auf mehrfache Weise, so bei der trockenen Destillation gewisser aromatischer Säuren: der Phenylpropiolsäure (s. w. unten), sowie aus Styrol, durch Behandlung der gebromten Derivate desselben mit alkoholischem Kali: $C_8H_8Br_2 - 2HBr = C_8H_6$. Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit bei 139 bis 140° siedend. Verbindet sich ähnlich dem Acetylen selbst mit Metallen, so mit Natrium, Kupfer und Silber. Die Bildungsweisen dieser Verbindungen sind denen der entsprechenden Acetylenverbindungen analog.

Anhang.

Anilinfarbstoffe. **Anilinfarbstoffe.** Das in den Handel kommende Anilin: ein Gemenge von Anilin und Toluidin, liefert unter geeigneter Behandlung eine Reihe prachtvoller Farbstoffe aller Farbennüancen, die zum Färben von Seide und Wolle, sowie zum Kattundruck ausgedehnte Verwendung finden. Diese Farbstoffe entstehen auch aus käuflichem Toluidin, und zwar Pseudotoluidin enthaltenden, bei der Behandlung mit oxydirenden und mit wasserentziehenden Agentien, namentlich mit Arsensäure, salpetersaurem Quecksilberoxydul, Quecksilber- und Zinnchlorid, sowie mit chromsaurem Kalium. Dieselben sind Salze oder Substitutionsderivate gewisser

durch die Reactionen gebildeten Basen ziemlich complicirter Zusammensetzung, von welchen die wichtigsten nachstehende sind:

Rosanilin: $C_{20}H_{19}N_3$. Die Salze dieser Base bilden sich bei der Einwirkung von salpetersaurem Quecksilberoxydul, Arsensäure und Salzsäure, Quecksilberchlorid und Zinnchlorid auf käufliches Anilin. Die freie Base erhält man aus den Salzen durch Uebersättigung der kochenden Lösungen derselben mit Ammoniak. Beim Erkalten scheidet sich dieselbe in farblosen, nadelförmigen Krystallen mit 1 Mol. Krystallwasser ab. In Wasser und Alkohol ist das Rosanilin wenig löslich, leicht aber in Alkohol. An der Luft färbt es sich bald roth und wird beim Erhitzen zersetzt. Es ist eine dreisäurige Base, die mit 1, 2 und 3 Mol. Säure drei Reihen von Salzen bildet, von welchen die mit 1 und 3 Mol. Säure am Leichtesten darstellbar sind. Die einfach-sauren Salze (mit 1 Mol. Säure) sind sehr beständig und haben eine grüne Farbe mit metallischem Schimmer; ihre Lösungen aber sind prachtvoll purpurroth. Die mit 3 Mol. Säure sind gelblich braun, und werden schon durch Wasser in einfach saure Salze und freie Säure zerlegt. Rosanilin.

Einfach salzsaures Rosanilin: $C_{20}H_{19}N_3, HCl$, rhombische Tafeln von der Farbe und dem Glanze der Cantharidenflügeldecken (grün mit metallischem Reflex), ist der wesentliche Bestandtheil des unter dem Namen Fuchsin bekanntesten Anilinrothes, welches sich in Wasser wenig, in Weingeist dagegen reichlich mit prachtvoll rother Farbe auflöst. Leichter löslich in Wasser ist das essigsaure Rosanilin, welches ebenfalls unter dem Namen Fuchsin in den Handel kommt. Fuchsin.

Salpetersaures Rosanilin: $C_{20}H_{19}N_3, HNO_3$, durch Einwirkung von salpetersaurem Quecksilberoxydul auf Anilin erhalten, gleicht dem einfach-salzsauren Salze, und liefert die unter dem Namen Azaleïn bekannte Modification des Anilinrothes. Azaleïn.

Im Rosanilin lassen sich drei Atome Wasserstoff leicht durch Alkoholradicale: Methyl, Aethyl, auch Phenyl ersetzen. Man erhält diese Substitutionsderivate bei der Behandlung des Rosanilins oder seiner Salze mit den Jodiden der Alkoholradicale und Alkohol in höherer Temperatur. Wichtig als Farbstoffe sind von diesen Derivaten:

Triäthylrosanilin: $C_{20}H_{16}(C_2H_5)_3N_3$. Die Salze dieser Base lösen sich mit prachtvoll blauvioletter Farbe, und werden zum Färben von Seide und Wolle benutzt. Sie kommen unter dem Namen Anilinviolett oder Hofmann's Violett in den Handel. Ganz ähnlich verhält sich und wird angewendet Trimethylrosanilin. Anilinviolett.

Triphenylrosanilin: $C_{20}H_{16}(C_6H_5)_3N_3$. Die Salze dieser Base entstehen beim Erhitzen von Rosanilinsalzen mit überschüssigem Anilin auf 180°. Das salzsaure Salz bildet das als Farbe verwendete Anilinblau. Die alkoholische Lösung dieses Salzes ist intensiv und rein blau. Auch durch Einwirkung von Aldehyd auf Rosanilin sind blaue Anilinfarben dargestellt (Aldehydblau). Anilinblau. Aldehydblau.

Wenn bei der Bereitung von Anilinblau weniger Anilin angewen-

det, oder das Erhitzen nicht lange genug fortgesetzt wurde, so entstehen röthlich-violette, oder blauviolette Farbstoffe, die aus den Salzen des Mono- und Diphenylrosanilins bestehen.

Als Nebenproduct bei der Bereitung des Rosanilins entsteht

Crysanilin. Chrysanilin: $C_{20}H_{17}N_3$, eine amorphe, in Alkohol mit gelber Farbe lösliche Base von der Farbe des frisch gefällten chromsauren Bleies, welche zwei Reihen von Salzen bildet, und Seide und Wolle prachtvoll goldgelb färbt.

Durch reducirende Agentien wird das Rosanilin in Leukanilin, $C_{20}H_{21}N_3$, eine dreisäurige farblose Base, verwandelt, welche auch ungefärbte Salze liefert, aber durch Oxydationsmittel sehr rasch in Rosanilin zurückverwandelt wird.

Anilingrün. Anilingrün, Jodgrün, ist ein Nebenproduct bei der Fabrikation der durch Methylirung und Aethylirung aus dem Rosanilin gebildeten violetten Farbstoffe, und wird am Schönsten durch Erhitzen von 1 Thl. essigsaurem Rosanilin, 2 Thln. Methyljodid und 2 Thln. Methylalkohol erhalten. Im reinen Zustande cantharidengrüne Prismen von der Formel $C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3,(CH_3J)_2$. Es lässt sich aus dieser jodhaltigen Verbindung eine jodfreie Base darstellen. Das in den Handel kommende Anilingrün ist meist das pikrinsaure Salz dieser Base. Ein anderes Grün

Aldehydgrün. (Aldehydgrün) wird durch Erhitzen von schwefelsaurem Rosanilin mit Schwefelsäure und Aethylaldehyd, und Behandlung des gebildeten blauen Farbstoffs mit unterschwefligsaurem Natrium erhalten.

Anilinbraun. Anilinbraun wird durch Erhitzen von Anilinviolett, oder Anilinblau mit salzsaurem Anilin auf 240° dargestellt.

Mauvanilin. Mauvanilin: $C_{19}H_{17}N_3$. Diese Base bildet sich immer neben Rosanilin, wenn auf ein Gemenge von Anilin und Toluidin, worin ersteres stark vorherrscht, wasserentziehende und oxydirende Agentien einwirken. Die freie Base ist krystallisirbar und braun gefärbt. Die Salze derselben sind bronzefarbig, und in heissem, namentlich aber in ausgesäuertem Wasser gut löslich. Sie färben Wolle und Seide malvenblauviolett (daher der Name). Triphenylmauvanilin liefert Salze, die schön blaue Farbstoffe sind. Neben Mauvanilin bilden sich bei der Fuchsinbereitung noch zwei weitere Basen:

Chrysotoluidin und Violanilin. Chrysotoluidin: $C_{21}H_{21}N_3$, und Violanilin: $C_{18}H_{15}N_3$. Die alkoholischen Lösungen der Salze der letztgenannten Base färben Seide und Wolle blauschwarz mit einem Reflex ins Violette.

Mauveïn. Mauveïn: $C_{27}H_{24}N_4$. Das schwefelsaure Salz dieser Base: $(C_{27}H_{24}N_4)_2 H_2SO_4$ (Anilinpurpur, Violin), entsteht beim Vermischen kalter verdünnter Lösungen von schwefelsaurem (toluidinhaltigem) Anilin und saurem chromsaurem Kalium. Die daraus durch Kali abgeschiedene Base ist ein schwarzes, krystallinisches Pulver, in Alkohol mit violetter Farbe löslich, die auf Säurezusatz sofort purpurroth wird. Starke einsäurige Base; die Salze haben grünen Metallglanz, und kommen als violette Farbstoffe in den Handel. Durch Oxydation mit Bleisuperoxyd und

Essigsäure liefert das Mauveïn einen schön rothen Farbstoff, der unter dem Namen

Saffranin in den Handel kommt. Er krystallisirt in grün-metallisch glänzenden Krystallen, und löst sich in Schwefelsäure mit grüner Farbe, die auf Zusatz von Wasser durch Blaugrün, Blau, Violett und Purpur wieder in Roth übergeht. **Saffranin.**

Anilinschwarz ist keine eigenthümliche Farbe, sondern wird erst auf den zu färbenden Zeugen vermittelst eines Anilinsalzes und gewisser oxydirender Agentien, wie chromsaurem Kalium unter weiterem Zusatze von Kupferchlorid und Ammoniaksalzen allmählich hervorgerufen. **Anilinschwarz.**

Xylidin liefert für sich und auch mit Toluidin keine Farbstoffe. Gemische aber von Xylidin und Anilin geben mit Arsensäure etc. ganz ähnliche Farbstoffe, wie toluidinhaltiges Anilin.

Phenolfarbstoffe. Nicht nur allein Phenol im engeren Sinne (Carbolsäure), sondern die Hydroxylderivate des Benzols und seiner Homologen überhaupt liefern unter Umständen Farbstoffe, die technischer Verwerthung fähig sind. Namentlich sind es die Aldehyde, gewisse mehrbasische organische Säuren und ihre Anhydride, welche für sich oder unter Zusatz von Schwefelsäure oder Glycerin mit Phenolen erhitzt, eine grosse Reihe von Farbstoffen liefern. Im Allgemeinen sind jedoch diese Farbstoffe noch wenig studirt. Die bekanntesten sind nachstehende: **Phenolfarbstoffe.**

Aurin. Corallin. Rosolsäure. Wird durch Erhitzen von Phenol (Monoxybenzol) mit Oxalsäure und Schwefelsäure im Grossen dargestellt, und unter obigen Namen als ein Färbematerial in den Handel gebracht, welches Wolle und Seide schön gelbroth färbt. Das Handelsproduct bildet eine harzartige Masse mit grünem Metallglanz, die zerrieben ein hellrothes Pulver liefert. Der reine Farbstoff krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in feinen scharlachrothen Nadeln des rhombischen Systems; aus Eisessig in roth durchscheinenden dunkelgrün reflectirenden Prismen, die bei 156° schmelzen. Die Krystalle lösen sich wenig in kaltem, etwas mehr in heissem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, Aether und Eisessig. Die wässerigen Lösungen sind gelb gefärbt. Fügt man aber ein Alkali: Ammoniak oder Kalk hinzu, so nimmt die Lösung eine prachtvoll purpurrothe Färbung an. Für den reinen Farbstoff hat man die Formeln $C_{20}H_{14}O_3$ und $C_{40}H_{38}O_{11}$ aufgestellt. Wäre erstere die richtige, so würde sich die Bildung des Farbstoffes aus Phenol insofern sehr einfach durch die Formelgleichung: $3(C_6H_6O) + 2CO = C_{20}H_{14}O_3 + 2H_2O$ erklären, als in der That nachgewiesen ist, dass das aus der Oxalsäure entwickelte Kohlenoxyd als das Wirksame bei der Farbstoffbildung anzusehen ist. **Aurin (Corallin).**

Phenol-Phtaleïn, $C_{20}H_{14}O_4$, bildet sich, wenn Phenol mit Phtalsäureanhydrid und Schwefelsäure auf 120° erhitzt wird. Es ist ein beinahe farbloser Körper, der sich in Kalilauge mit prachtvoll rother Farbe löst, die beim Erhitzen mit Zinkstaub wieder verschwindet. Setzt man **Phenol-Phtaleïn.**

Salzsäure zur farblos gewordenen Lösung, so scheidet sich **Phenol-Phtalin**, $C_{20}H_{16}O_4$, in weissen Körnern ab.

Fluorescein. **Fluoresceïn.** Resorcin-Phtaleïn: $C_{20}H_{12}O_5$, entsteht durch Erhitzen von Resorcin mit Phtalsäureanhydrid. Kleine dunkelbraune Krystalle; mit Ammoniak liefert es eine rothe Lösung, welche selbst bei starker Verdünnung prachtvoll grün fluorescirt. Durch reducirende Agentien wird es in das farblose **Fluorescin** verwandelt.

Hydrochinon-Phtaleïn. **Hydrochinon-Phtaleïn.** Wird durch Erhitzen von Hydrochinon mit Phtalsäureanhydrid und Schwefelsäure erhalten, und ist ein rother Körper, der sich in Kali mit violetter Farbe löst und gebeizte Zeuge wie Rothholz färbt. Einen dem des Blauholzes ähnlichen Farbstoff erhält man bei der analogen Behandlung des **Brenzkatechins**.

Galleïn. **Galleïn:** $C_{20}H_{12}O_7$, entsteht beim Schmelzen von Pyrogallussäure (Pyrogallol, Trioxybenzol) mit Phtalsäureanhydrid. Körnige Krystalle, die im auffallenden Lichte braunroth, im durchfallenden blau erscheinen. In Alkohol mit dunkelrother, in Kalilauge mit prachtvoll blauer Farbe löslich. Geht durch Reductionsmittel in **Gallin**, $C_{20}H_{18}O_7$, über. Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure liefert es **Coerulin**: $C_{20}H_{10}O_7$, einen blauen Farbstoff, der sich in heissem Anilin mit prachtvoll blauer, in Alkalien mit grüner Farbe löst. Die alkalische Lösung giebt mit Alaun einen grünen Lack.

Coerulin.

Die Constitution der Phenolfarbstoffe ist unbekannt.

Derivate aromatischer Kohlenwasserstoffe, welche aus Veränderungen der Seitenketten hervorgehen.

Aromatische Alkohole und aromatische Säuren.

a. Aromatische Alkohole.

Aromatische Alkohole. Wenn in den Homologen des Benzols, und überhaupt in Benzol-Kohlenwasserstoffen mit Seitenketten (Alkoholradicalen) ein Atom Wasserstoff gegen Chlor oder Brom ausgetauscht wird, so kann dieses entweder im Benzolreste selbst, oder aber in den Seitenketten, d. h. den Alkoholradicalen geschehen. Im ersteren Falle ist das Chlor inniger gebunden, des doppelten Austausches nicht fähig, und wir haben die Chloride der Benzol-Kohlenwasserstoffe im eigentlichen Sinne. Im letzteren Falle dagegen ist der Charakter des Substitutionsderivates ein anderer. Das Chlor lässt sich ohne Schwierigkeit gegen OH (Hydroxyl) u. s. w. austauschen, durch die gewöhnlichen Reagentien nachweisen, und die Verbindung verhält sich wie das **Chlorid eines einwerthigen Alkoholradicals**, welches den Benzolrest C_6H_5 mit sich und in die Derivate einführt. Wird das Chlor darin durch O H ersetzt, so haben wir **einen wahren einwerthigen Alkohol**; der Wasserstoff seiner Hydroxylgruppe verhält sich genau so wie jener der Alkohole der Fettkörper und werden 2 At. Was-

serstoff seiner Seitenkette, an welcher sich das Hydroxyl befindet, unter oxydirender Einwirkung herausgenommen, so entsteht ein Aldehyd und tritt nun für die 2 At. Wasserstoff 1 At. Sauerstoff ein, so hat man die dem Alkohol zugehörige Säure (vgl. S. 74); z. B.:

$C_6H_5\{CH_2Cl$	$C_6H_5\{CH_2OH$	$C_6H_5\{COH$	$C_6H_5\{COOH$
Benzylchlorid	Benzylalkohol	Benzaldehyd	Benzoësäure

Derartige Alkohole werden als aromatische bezeichnet, und es sind ihre Derivate genau dieselben, wie jene der Fettkörper. Wir haben demnach hier Aether, zusammengesetzte Aether und Aethersäuren, Haloidäther, Mercaptane und Sulfide, Aminbasen, Aldehyde, Ketone und eigenthümliche Säuren mit zahlreichen Substitutionsderivaten u. s. w. Ist wie beim Benzol selbst eine Seitenkette überhaupt nicht vorhanden, so ist durch die Theorie die Möglichkeit der Bildung eines aromatischen Alkohols, oder einer aromatischen Säure ausgeschlossen, und in der That kennt man auch keine vom Benzol selbst sich ableitenden derartigen Derivate. Ist in der Seitenkette nur ein Alkoholradical enthalten, so ist auch nur ein Alkohol und eine aromatische Säure möglich, denn die Carboxylgruppe COOH kann sich nur einmal bilden. Sind dagegen zwei Alkoholradicale in der Seitenkette enthalten, so kann sich die Hydroxyl- und die Carboxylgruppe zweimal, bei drei Alkoholradicalen dreimal bilden u. s. w. Z. B.:

Kohlenwasserstoffe.	Monocarbonsäuren.	Dicarbonsäuren.	Tricarbonsäuren.
C_6H_6 Benzol	—	—	—
$C_6H_5\{CH_3$ Toluol	$C_6H_5\{COOH$ Benzoësäure	—	—
$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases}$ Dimethylbenzol	$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\COOH\end{cases}$ Toluylsäuren	$C_6H_4\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$ Terephtalsäuren	—
$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{cases}$ Trimethylbenzol	$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\CH_3\\COOH\end{cases}$ Mesitylensäure	$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\COOH\\COOH\end{cases}$ Uvitinsäure	$C_6H_3\begin{cases}COOH\\COOH\\COOH\end{cases}$ Trimesinsäure

Auch bei den aromatischen Alkoholen, sowie bei den aromatischen Säuren macht sich natürlich der Einfluss der Stellung der Seitenketten geltend und veranlasst zahlreiche Isomerien. Wo nur ein Alkoholradical vorhanden ist, sind Isomerien nicht denkbar. Wo dagegen mehrere vorhanden sind, stellen sich auch Isomerien ein. So kennt man nicht weniger wie drei Toluylsäuren etc. etc.

Benzylalkohol: $C_7H_8O = C_6H_5\{CH_2OH$.

Benzyl-alkohol.

Isomer den Kresolen. Oelige, farblose Flüssigkeit, bei 206° C. siedend, von schwachem angenehmen Geruch und 1·063 specif. Gew. In Wasser unlöslich, löslich in Alkohol und Aether. Wird durch Oxydationsmittel in Bittermandelöl (sein Aldehyd), und in Benzoësäure (seine eigenthümliche Säure) übergeführt.

Bildung. Ausgangspunkt für die Darstellung des Benzylalkohols ist das Benzylchlorid, welches man erhält, wenn man Chlorgas in siedendes Toluol einleitet. Das so erhaltene bei 175° siedende Chlorid geht mit Alkalien, oder mit Bleioxydhydrat behandelt, unter Austausch von Chlor gegen OH in Benzylalkohol über:

$$C_6H_5\{CH_2Cl + KOH = C_6H_5\{CH_2OH + KCl$$

Man erhält den Benzylalkohol ausserdem durch Behandlung von Benzaldehyd mit alkoholischer Kalilösung, und mit Wasserstoff *in statu nascendi* (s. w. unten). Er scheint in geringer Menge im Storax enthalten zu sein.

Von Derivaten des Benzylalkohols sind Benzyläther $(C_7H_7)_2O$, Essigsäure-Benzyläther, $C_6H_5\{CH_2OC_2H_3O$ Benzylchlorid, Benzylbromid, Benzylcyanid, Benzylmercaptan und Benzylamin: $\left.\begin{matrix}C_7H_7\\H\\H\end{matrix}\right\}N$, dargestellt. Auch Di- und Tribenzylamin sind bekannt.

Sie entstehen alle bei der Einwirkung von weingeistigem Ammoniak auf Chlorbenzyl unter starkem Drucke bei 100°.

Benzylamin.

Benzylamin ist isomer mit Toluidin, so wie Benzylalkohol isomer mit Kresol ist. Es ist ein wasserhelles, schwach und eigenthümlich riechendes Liquidum von 0·99 specif. Gew. und in Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen löslich. An der Luft zieht es rasch Kohlensäure an und verwandelt sich in krystallinisches, kohlensaures Benzylamin. Die verschiedene Structur des Toluidins und Benzylamins erläutern nachstehende Formeln:

$$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\NH_2\end{cases} \qquad C_6H_5\{CH_2NH_2$$

Toluidin (Amidotoluol) — Benzylamin

Zwei Aether des Benzylalkohols mit aromatischen Säuren. Benzoësaures- und zimmtsaures Benzyl sind im Peru- und Tolubalsam enthalten.

Tolylalkohol: $C_8H_{10}O = C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CH_2OH\end{cases}$.

Tolylalkohol.

Isomer mit den Xylenolen. Weisse bei 58° bis 59° schmelzende und bei 217° siedende nadelförmige Krystalle, wenig löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Verdünnte Salpetersäure verwandelt ihn in Tolylaldehyd, welcher unter der weiteren Einwirkung oxydirender Agentien in Toluylsäure übergeht. Der Tolylalkohol wurde bisher nur durch Behandlung seines Aldehydes mit alkoholischer Kalilösung dargestellt; wahrscheinlich wird er sich aber auch auf analoge Weise wie der Benzylalkohol aus Chlortolyl gewinnen lassen.

Tolylchlorid: $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CH_2Cl\end{cases}$, erhält man, wenn man Chlorgas in bis zum Sieden erhitztes Xylol einleitet. Bei 193° siedendes öliges Liquidum.

Ausserdem sind der Essigäther und das Mercaptan dieses aromatischen Alkohols dargestellt.

Dem Tolylalkohol isomer sind nachstehende, noch wenig untersuchte aromatische Alkohole:

Phenyläthylalkohol.

1) Phenyläthylalkohol: $C_6H_5\{CH_2CH_2OH$. Wird aus dem Benzoläthylbromid, $C_6H_5\{C_2H_4Br$, in ähnlicher Weise, wie der Benzylalkohol aus Benzylchlorid dargestellt. Bei 225° siedende, aromatisch riechende Flüssigkeit.

Secundärer Phenyläthylalkohol.

2) Secundärer Phenyläthylalkohol: $C_6H_5\{CH.OH.CH_3$. Entsteht bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine weingeistige Lösung von Acetophenon. Lange farblose, spiessige Krystalle, bei 120° schmelzend. Wie es scheint fast unzersetzt destillirbar. Liefert bei der Behandlung mit Phosphorchlorid Chloräthylbenzol, $C_6H_5\{CHCl.CH_3$, mit Chlorzink behandelt, Styrol.

Cymylalkohol: $C_{10}H_{14}O = C_6H_4\begin{cases}C_3H_7\\CH_2OH\end{cases}$.
(Cuminalkohol)

Cymylalkohol.

Wasserhelle, ölige Flüssigkeit von schwachem aromatischem Geruch, brennendem Geschmack, bei 243° C. siedend, löslich in Weingeist, wenig löslich in Wasser. Geht beim Schmelzen mit Kalihydrat in Cuminsäure und Cymol über, und wird auch durch Salpetersäure in Cuminsäure übergeführt.

Der Cuminalkohol wird durch Behandlung seines Aldehyds: des Cuminols mit weingeistiger Kalilösung, ganz ähnlich dem Benzylalkohol erhalten.

Man erhält ihn ferner bei der Behandlung von Cuminol mit Wasserstoff *in statu nascendi*.

Seine Derivate sind noch wenig studirt.

Zu den aromatischen Alkoholen zählt ferner der nicht in obige Reihe gehörende, wasserstoffärmere

Zimmtalkohol: $C_9H_{10}O = C_6H_5\{CH - CH - CH_2OH$.

Zimmtalkohol.

Farblose, seidenglänzende, angenehm aromatisch nach Hyacinthen riechende Nadeln, bei 33° C. schmelzend, bei 250° C. sich unzersetzt verflüchtigend. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Durch Oxydationsmittel geht er anfänglich in Zimmtöl, sein Aldehyd, hierauf in Zimmtsäure, seine eigenthümliche Säure, über. Salpetersäure verwandelt ihn in Zimmtsäure und Bittermandelöl, Schwefelsäure giebt, wie es scheint, Zimmtäther.

Man erhält den Zimmtalkohol durch Behandlung des Styracins (zimmtsauren Styryläthers) mit Kalilauge:

$$\underset{\text{Styracin}}{C_{18}H_{16}O_2} + KHO = \underset{\text{Zimmtsaures Kalium}}{C_9H_7KO_2} + \underset{\text{Styrylalkohol}}{C_9H_{10}O}$$

Die bis nun aufgeführten aromatischen Alkohole sind einwerthige; allein die Theorie muss auch die Existenzfähigkeit zweiwerthiger, den Glycolen entsprechender aromatischer Alkohole voraussetzen. Vorläufig ist ein derartiger Alkohol dargestellt, nämlich:

Tolylenalkohol: $C_8H_{10}O_2 = C_6H_4\begin{cases}CH_2OH\\CH_2OH\end{cases}$.

Tolylenalkohol.

Man erhält diesen Alkohol, indem man das durch Einwirkung von Brom auf siedendes Paroxylol (S. 464) entstehende Tolylenbromid: $C_6H_4\begin{cases}CH_2Br\\CH_2Br\end{cases}$, mit Wasser auf 170 bis 180° erhitzt. Farblose, bei 112 bis 113° schmelzende Nadeln, leicht löslich in Wasser. Geht durch oxydirende Agentien in Terephtalsäure über. Von Derivaten ist der Essigsäure-Tolylenäther: $C_6H_4\begin{cases}CH_2OC_2H_3O\\CH_2OC_2H_3O\end{cases}$, dargestellt.

Aromatische Oxyalkohole.

Endlich zählen zu den aromatischen Alkoholen zwei Körper, welche als Oxyalkohole bezeichnet werden könnten, und in der Reihe der Fettkörper keine Analoga haben, da ihre Existenzfähigkeit durch die eigenthümliche Structur des Benzols bedingt ist. Sie sind nämlich halb Phenole und halb aromatische Alkohole, indem eines ihrer beiden Hydroxyle direct an den Kohlenstoff des Benzolkerns angelagert ist, während das andere der Seitenkette, d. h. der die Alkohole charakterisirenden Atomgruppe CH_2OH angehört.

Saligenin. Ortho-Oxybenzylalkohol: $C_7H_8O_2 = C_6H_4\begin{cases}OH\\CH_2OH\end{cases}$.

Saligenin.

Perlmutterglänzende, in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht

lösliche Tafeln, bei 82° schmelzend und bei 100° sublimirend. Seine Lösungen werden durch Eisenchlorid tief blau gefärbt. Verdünnte Säuren verwandeln es in Saliretin, $C_{14}H_{14}O_3$. Durch Oxydation geht es in salicylige und Salicylsäure, d. h. in sein Aldehyd und seine eigenthümliche Säure über.

Saligenin ist ein Zersetzungsproduct des Salicins, eines in den Weiden und verschiedenen Populusarten enthaltenen Glycosids (s. w. unten) und entsteht daraus durch Einwirkung gewisser Fermente. Aus seinem Aldehyde: der salicyligen Säure erhält man es durch Wasserstoff *in statu nascendi*. Ist isomer mit Orcin (S. 462), Homobrenzkatechin (S. 461) und Guajacol (S. 448).

Anisalkohol. Methylparaoxybenzylalkohol:

$$C_8H_{10}O_2 = C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\CH_2OH\end{cases}.$$

Farblose, glänzende Prismen, die bei + 20° schmelzen und bei 250° unzersetzt destilliren. Von schwach aromatischem Geruch und brennendem Geschmack. Oxydirende Agentien verwandeln ihn in anisylige Säure (sein Aldehyd) und Anissäure (seine eigenthümliche Säure. Vgl. w. unten). Wird durch Einwirkung von weingeistiger Kalilösung auf anisylige Säure erhalten. Anisalkohol.

b. Aromatische Säuren.

Die Zahl der aromatischen d. h. der einen Benzolrest enthaltenden organischen Säuren ist eine überraschend grosse. Alle deriviren aus Veränderungen der Seitenketten, oder verlängerter Seitenketten des Benzols; je grösser demnach die Zahl dieser Seitenketten ist, desto mehr Säuren können aus ihnen hervorgehen. Da ferner die relative Stellung der Seitenketten zum Benzolkern, wie wir bereits wiederholt gezeigt haben, zahlreiche Isomerien veranlasst, so wird sich diese Erscheinung auch bei den aromatischen Säuren wiederholen müssen. Allgemeines darüber.

Die Abstammung der aromatischen Säuren ist eine sehr mannigfache.

Die wichtigeren allgemeinen Bildungsweisen derselben sind nachstehende. Bildungsweisen.

1) Oxydation der aromatischen Kohlenwasserstoffe, wobei sich verdünnte Salpetersäure und Chromsäure besonders wirksam erwiesen haben.

2) Oxydation der entsprechenden aromatischen Alkohole, oder gewisser, ihre Aldehyde enthaltenden ätherischen Oele.

3) Behandlung gewisser natürlich vorkommender Harze mit schmelzendem Aetzkali.

4) Auf synthetischem Wege durch Kochen der Cyanverbindungen gewisser aromatischer Alkohole mit Alkalien, wobei die Cyangruppe in die Carboxylgruppe verwandelt wird; z. B.:

$$C_6H_5\{CH_2CN + 2H_2O = C_6H_5\{CH_2COOH + NH_3$$

Benzylcyanid - Alphatoluylsäure

5) Ebenfalls synthetisch erhält man aromatische Säuren durch gleichzeitige Einwirkung von Kohlensäure und Natrium auf die Monobromderivate der aromatischen Kohlenwasserstoffe; z. B.:

$$C_6H_4Br\{CH_3 + 2Na + CO_2 = C_6H_4\begin{cases}CH_3\\COONa\end{cases} + NaBr$$

Monobromtoluol Toluylsaures Natrium

6) Einwirkung von Chlorkohlensäureäther bei gleichzeitiger Gegenwart von Natriumamalgam auf die Monobromderivate der aromatischen Kohlenwasserstoffe; z. B.:

$$C_6H_5Br + CO\begin{cases}OC_2H_5\\Cl\end{cases} + 2Na = C_6H_5\{COOC_2H_5 + NaCl + NaBr$$

Brombenzol Chlorkohlensäureäther Benzoësäureäther

Siehe Berichtigungen

7) Behandlung der Kaliumsalze der aromatischen Sulfonsäuren mit ameisensaurem Natrium, wobei sich saures schwefligsaures Kalium und das Natriumsalz einer aromatischen Dicarbonsäure bildet; z. B.:

$$C_6H_5SO_3K + HCOONa = C_6H_5COONa + HKSO_3$$

Benzolsulfonsaures Kalium Ameisensaures Natrium Benzoësaures Natrium

Auch aus einigen Glycosiden und gewissen Flechten können auf mehrfache Weise aromatische Säuren erhalten werden.

Vorkommen.

Viele finden sich fertig gebildet in der Natur, namentlich in Harzen und Balsamen, einzelne, wie Hippursäure, Tyrosin, im Thierorganismus, theils in der Form von Salzen, zusammengesetzten Aetherarten, Amidoderivaten etc.

Werthigkeit und Basicität derselben.

So wie bei den Säuren der Fettkörper, so ist auch bei den aromatischen Säuren, die **Werthigkeit** und **Basicität** eine verschiedene. Sie wird hier wie dort gemessen durch die Anzahl der Hydroxyle (**Werthigkeit**) und durch jene der Carboxyle CO_2H (**Basicität**). In diesem Sinne unterscheidet man auch bei den aromatischen Säuren **Mono-**, **Di-**, **Tricarbonsäuren** etc., sowie **ein-**, **zwei-**, **dreiwerthige** Monocarbonsäuren, Dicarbonsäuren u. s. w. Während es bisher nicht gelungen ist, mehr wie **vier** Atome Wasserstoff des Benzols durch Methyl zu ersetzen, ist eine Säure bekannt, in welcher alle **sechs** Wasserstoffatome des Benzols durch ebenso viele Carboxyle ersetzt sind.

Von den Umsetzungen der aromatischen Säuren sind nachstehende von allgemeinem Interesse:

Umsetzungen.

1) Unterwirft man die aromatischen Säuren mit überschüssigem gebrannten Kalk der trockenen Destillation, so zerfallen sie in einen aromatischen Kohlenwasserstoff und Kohlensäure:

$$C_7H_6O_2 = C_6H_6 + CO_2$$
Benzoësäure Benzol

$$C_8H_8O_2 = C_7H_8 + CO_2$$
Toluylsäure Toluol

$$C_9H_8O_2 = C_8H_8 + CO_2$$
Zimmtsäure Styrol

2) Von einigen aromatischen Säuren gelangt man in die correspondirenden Alkohole, indem man ihre Kalksalze mit ameisensaurem Kalk der trockenen Destillation unterwirft, wobei zunächst ihre Aldehyde gebildet werden. Diese aber gehen durch Wasserstoff *in statu nascendi*, oder durch Behandlung mit alkoholischer Kalilauge sehr leicht in die betreffenden Alkohole über:

$$C_8H_8O_2 + CH_2O_2 = C_8H_8O + H_2O + CO_2$$
Paratoluylsäure Ameisensäure Aldehyd der Paratoluylsäure

$$C_8H_8O + 2H = C_8H_{10}O$$
Aldehyd der Paratoluylsäure Tolylalkohol

3) Mit Chlor, Brom und Jod, mit Fluor, sowie mit Nitroyl geben sie ausserordentlich zahlreiche Substitutionsderivate mit kaum übersehbaren Isomeriefällen. Ihre Nitrosäuren gehen durch reducirende Agentien in Amidosäuren über, und diese zerfallen beim Erhitzen in Kohlensäure und in ein Amidoderivat eines aromatischen Kohlenwasserstoffs: (Anilin, etc.).

Ausserdem sind zahlreiche Amide und Aminsäuren, Chloride, überhaupt alle jene Derivate bekannt, die wir bei den fetten Säuren (im allgemeinsten Sinne) kennen. Den aromatischen Säuren aber wieder eigenthümlich sind die Azo- und Diazoverbindungen. Die Bildungsweisen dieser Verbindungen sind denen der übrigen Azoverbindungen analog, und ihr Ausgangspunkt die aromatischen Nitrosäuren. Auch ihre Constitution wird ähnlich gedeutet, wie jene der übrigen Azoverbindungen. Zwei Stickstoffatome verankern zwei Säurereste.

Eigenthümliche Beziehungen aromatischer Säuren zum Thierorganismus.

Eine eigenthümliche Beziehung haben gewisse aromatische Säuren zum thierischen Organismus. Benzoësäure, Toluylsäure und Cuminsäure, dem Organismus einverleibt, nehmen darin eine stickstoffhaltige Atomgruppe auf, und verwandeln sich in stickstoffhaltige Säuren von dem Charakter der Amidosäuren, oder der Aminsäuren.

Zahlreiche Isomerien der aromatischen Säuren und ihre Deutung.

Die Theorie der chemischen Structur, bei allen aromatischen Substanzen vom Benzol ausgehend, deutet die Constitution der aromatischen Säuren in sehr befriedigender Weise, und giebt Rechenschaft über die hier so zahlreichen Isomerien. In allen Säuren ist ein Benzolrest und sind eine oder mehrere Carboxylgruppen, CO_2H, enthalten. Daneben aber noch Seitenketten oder keine. Die Carboxylgruppen sind entweder an den Benzolrest selbst angelagert, oder aber sie befinden sich an einer Seitenkette. Daraus, so wie aus der verschiedenen relativen Stellung der

Seitenketten zum Benzolkern und zu den Carboxylgruppen folgt die Möglichkeit zahlreicher Isomeriefälle.

So kennt man vier Säuren von der Formel $C_8H_8O_2$, nämlich Orthotoluylsäure, Metatoluylsäure, Paratoluylsäure und Alphatoluylsäure. Die Verschiedenheit dieser Säuren ist, wie ihre Bildungs- und Umsetzungsweisen lehren, in der Verschiedenheit ihrer Structur begründet. In den Toluylsäuren ist die Carboxylgruppe direct an den Benzolkern gelagert, in der Alphatoluylsäure dagegen befindet sie sich an einer verlängerten Seitenkette, wie nachstehende Structurformeln erläutern:

$$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CO_2H\end{cases}\qquad C_6H_5\{CH_2CO_2H$$

Toluylsäuren Alphatoluylsäure

Die Toluylsäuren entsprechen den Xylolen, die Alphatoluylsäure dem Aethylbenzol:

$$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases}\qquad C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CO_2H\end{cases}$$

Xylole Toluylsäuren

$$C_6H_5\{CH_2CH_3\qquad C_6H_5\{CH_2CO_2H$$

Aethylbenzol Alphatoluylsäure

Die Toluylsäuren sind aber unter sich wieder verschieden durch die relative Stellung der Methyl- und der Carboxylgruppe (1, 2; 1, 3; 1, 4), was wir graphisch in folgender Weise ausdrücken können:

CH₃	CH₃	CH₃	CH₂COOH
H, COOH, H, H, H	H, H, COOH, H, H	H, H, H, H, COOH	H, H, H, H, H
Orthotoluylsäure	Metatoluylsäure	Paratoluylsäure	Alphatoluylsäure

Die drei Toluylsäuren entsprechen den drei Xylolen (Ortho-, Meta- und Paraxylol).

Da die aromatischen Säuren aus der Veränderung der aus Alkoholradicalen bestehenden Seitenketten der Benzolkohlenwasserstoffe hervorgehen, so ist es klar, dass sie gewissermaassen ein Doppelgesicht zeigen. Sie erscheinen gewissermaassen als fette Säuren, als Säuren der Oelsäurereihe, der Glycolsäurereihe etc., welche einen Benzolrest mit sich führen. Sie enthalten Benzolreste (Phenyl: C_6H_5) und Reste der obengenannten Säurereihen. So sind die Bezeichnungen: Phenylameisensäure, Phenylessigsäure, Phenylpropionsäure, Phenylacrylsäure, Phenylangelicasäure, Phenylglycolsäure, Phenylmilchsäure in der That zutreffende.

Von allen aromatischen Säuren der Reihe ist die Benzoësäure d

am Genauesten studirte, und hat das Studium ihrer, ausserordentlich zahlreichen Derivate, die theoretischen Anschauungen über die Constitution organischer Verbindungen wesentlich geläutert. Aus den Derivaten der Benzoësäure wurde die Radicaltheorie und namentlich die Theorie der sauerstoffhaltigen Radicale zuerst consequent entwickelt.

a. Aromatische Monocarbonsäuren.

1) Einwerthige Monocarbonsäuren.

Benzoësäure.

Phenylameisensäure.

$$C_7H_6O_2 = C_6H_5\{COOH$$

Eigenschaften. Farblose, dünne, perlmutterglänzende Blättchen und Nadeln, von schwach aromatischem Geruch und schwach saurem stechenden Geschmack. Schmilzt bei 121° und siedet bei 249°, wobei sie in sehr schönen irisirenden Nadeln sublimirt. In offenen Gefässen verflüchtigt sie sich aber schon bei 100° in nicht unerheblicher Menge. In kaltem Wasser ist sie wenig löslich, leichter in heissem, in Alkohol und Aether löst sie sich leicht auf. Ihre Lösungen reagiren sauer. Auch in Schwefelsäure ist sie ohne Zersetzung löslich, und wird aus der Lösung durch Wasser gefällt. Ihre Dämpfe greifen die Schleimhaut an und reizen zu Husten und Thränen. An der Luft erhitzt, brennt sie mit leuchtender Flamme. Leitet man ihren Dampf durch ein glühendes Rohr, so zerfällt sie in Benzol und Kohlensäure (vergl. S. 481).

Vorkommen. Vorkommen. Die Benzoësäure ist in vielen Harzen und mehreren ätherischen Oelen enthalten, so im Benzoëharz (daher der Name), Drachenblut u. a. m. und endlich im faulenden Harne pflanzenfressender Thiere. Auch im normalen Menschenharn scheint unter gewissen Umständen Benzoësäure vorzukommen.

Bildungsweisen. Ihre wichtigeren Bildungsweisen sind folgende: Sie entsteht durch Oxydation ihres Aldehyds: des Bittermandelöls, ihres Alkohols: des Benzylalkohols, durch Oxydation des Tolnols und zahlreicher anderer, nur eine Seitenkette enthaltender Kohlenwasserstoffe. Ferner tritt sie als Zersetzungsproduct gewisser aromatischer Säuren, als Spaltungsproduct der Hippursäure, endlich auch als Zersetzungsproduct der Eiweisskörper auf. Auch synthetisch lässt sie sich auf mehrfache Weise darstellen (vgl. S. 480).

Darstellung. Man stellt die Benzoësäure hauptsächlich aus Benzoëharz und aus gefaultem Pferdeharn dar. Aus Ersterem durch Sublimation, indem man das gepulverte Harz in einem passenden Apparate der Sublimation unterwirft. Auf nassem Wege aus dem Benzoëharz, indem man selbes mit Kalkmilch auskocht, und aus der filtrirten und abgedampften Lösung des benzoësauren Kalks die Benzoësäure durch Salzsäure ausscheidet, sodann durch Sublimation reinigt. In ganz

ähnlicher Weise erhält man sie aus gefaultem Pferdeharn. In der Pharmacie findet sie unter der Bezeichnung *Acidum benzoicum*, *Flores Benzoës* als Heilmittel, in der Industrie bei der Seidenfärberei als Beizmittel ausgedehnte Anwendung.

Nähere Derivate der Benzoësäure.

Benzoë-saure Salze.

Benzoësaure Salze. Dieselben sind meist in Wasser und Alkohol löslich. Aus ihren Lösungen wird die Benzoësäure durch Mineralsäuren gefällt. Die Lösungen geben mit Eisenchlorid einen röthlichen Niederschlag von benzoësaurem Eisenoxyd. Bei der trockenen Destillation liefern sie Benzol und Benzophenon.

Benzoësaures Calcium: $(C_7H_5O_2)_2Ca'' + 3H_2O$. In Wasser leicht lösliche, glänzende, farblose Prismen.

Benzoësaures Kupfer: $(C_7H_5O_2)_2Cu''$, krystallisirt in blauen kleinen Nadeln. Bei der trockenen Destillation liefert es Benzoësäure, Benzol, Phenol, Phenyläther, Benzoësäure-Phenyläther, und bei nicht zu starkem Erhitzen salicylsaures Kupfer.

Benzoë-saures Silber.

Benzoësaures Silber: $C_7H_5AgO_2$, ist ein weisser, käsiger Niederschlag, der aus der wässerigen Lösung sich in glänzenden Blättchen ausscheidet.

Aether der Benzoë-säure.

Auch mehrere Aether der Benzoësäure, wie benzoësaures Methyl, Aethyl, Amyl und benzoësaures Phenyl sind dargestellt. Erstere sind aromatisch riechende Liquida, letzteres (Benzophenid) stellt farblose, leicht schmelzbare, beim Erwärmen nach Geranium und Rosen riechende Prismen dar.

Benzoyl-chlorid.

Benzoylchlorid: $C_6H_5\{COCl$, wird durch Destillation eines Gemenges von Benzoësäure und Phosphorchlorid erhalten: $C_6H_5\{COOH + PCl_5 = PCl_3O + HCl + C_6H_5\{COCl$.

Farbloses, stark lichtbrechendes, brennbares Liquidum von durchdringendem, zu Thränen reizendem Geruch, von 1·196 specif. Gew. und 196° Siedepunkt. Sinkt in Wasser unter und zersetzt sich damit allmählich in Benzoësäure und Salzsäure: $C_7H_5OCl + H_2O = C_7H_6O_2 + HCl$.

Benzoyl-bromid, -jodid und -fluorid.

Auch **Benzoylbromid, Benzoyljodid, Benzoylfluorid** und **Benzoylcyanid** sind dargestellt.

Benzoësäureanhydrid: $\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_7H_5O\end{matrix}\right\}O$ oder $\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\left\{\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right>O$, wird durch Einwirkung von benzoësaurem Natrium auf Benzoylchlorid erhalten:

$$\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_7H_5O\\Na\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_7H_5O\end{matrix}\right\}O$$

Benzoë-säure-anhydrid.

Farblose rhombische, bei 42° C. schmelzende Prismen, die sich bei 310° C. unzersetzt verflüchtigen. Riecht eigenthümlich, von Benzoësäure verschieden, schmilzt in kochendem Wasser, und geht darin sehr lang-

sam in Benzoësäure über. Ist in Alkohol und Aether leicht löslich. Die Lösungen reagiren nicht sauer. Mit Salzsäure setzt es sich in Benzoësäure und Benzoylchlorid um.

Bringt man Benzoylchlorid, statt mit benzoësaurem Natrium, mit den Natriumsalzen anderer einbasischer organischer Säuren zusammen, so erhält man gemischte Anhydride, so z. B.:

$\left.\begin{matrix} C_7H_5O' \\ C_2H_3O' \end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix} C_7H_5O' \\ C_5H_9O' \end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix} C_7H_5O' \\ C_5H_7O' \end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix} C_7H_5O' \\ C_{10}H_{11}O' \end{matrix}\right\}O$
Benzoë-Essig-säure-	Benzoë-Valerian-säure-	Benzoë-Angelica-säure-	Benzoë-Cumin-säure-

Anhydrid u. s. w.

Behandelt man Benzoylchlorid mit Baryumsuperoxyd und Wasser, so erhält man

Benzoylsuperoxyd: $(C_7H_5O_2)_2O_2$, in glänzenden, beim Erhitzen sich unter Explosion zersetzenden Krystallen. Benzoyl-superoxyd.

Behandelt man dagegen Benzoylchlorid mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfhydrat, so verwandelt es sich in

Thiobenzoësäure: $C_6H_5\{COSH$. Kleine, farblose, rhombische Tafeln, geruch- und geschmacklos, bei 129° C. schmelzend, in höherer Temperatur sich zersetzend, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in Schwefelkohlenstoff. Sie liefert krystallisirbare Salze. Thiobenzoë-säure.

Auch ein **Benzoylsupersulfid:** $(C_7H_5O_2)_2S_2$, ist durch Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas auf Benzoësäureanhydrid dargestellt. Farblose Prismen, löslich in Schwefelkohlenstoff, bei 123° schmelzend, bei höherer Temperatur sich zersetzend. Benzoyl-supersulfid.

Benzamid, $C_6H_5\{CONH_2$. Kann durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Ammoniak in ganz analoger Weise erhalten werden wie Acetamid aus Acetylchlorid und Ammoniak dargestellt werden kann. Krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen, die bei 115° C. schmelzen und bei höherer Temperatur sich unzersetzt verflüchtigen. In kaltem Wasser ist es wenig löslich; in kochendem dagegen, sowie in Alkohol und Aether löst es sich leicht auf. Beim Kochen mit Alkalien und starken Säuren zersetzt es sich in Benzoësäure und Ammoniak. Mit Chlorwasserstoffsäure und mit Quecksilber vereinigt es sich zu krystallisirbaren Verbindungen. Benzamid.

Das Benzamid kann noch auf verschiedene andere Weisen erhalten werden: durch die Einwirkung von Ammoniak auf Benzoësäure-Anhydrid, auf benzoësaures Aethyl, — durch trockne Destillation eines Gemenges äquivalenter Mengen von benzoësaurem Natrium und Salmiak, endlich bei der Behandlung der Hippursäure mit Bleisuperoxyd.

Es liefert mehrere Substitutionsproducte und sonstige Derivate, worunter mehrere secundäre Amide (Phenylbenzamid, Phenyldibenzamid u. a. m.).

Substitutionsderivate der Benzoësäure.

Substitutionsderivate der Benzoësäure sind in grosser Anzahl dargestellt; sie liefern der Theorie der chemischen Structur werthvolle Stützen, sind aber vorläufig von keinem praktischen Interesse.

So sind, wie es die Theorie verlangt, drei isomere Monochlorbenzoësäuren: $C_7H_5ClO_2$, dargestellt (*Ortho-*, *Meta-* und *Parachlorbenzoësäure*), von welchen aber nur die *Metachlorbenzoësäure* direct aus Benzoësäure (durch Behandlung mit Kaliumchlorat und Salzsäure) erhalten wird, während *Orthochlorbenzoësäure* (Chlorsalylsäure) aus Salicylsäure, und *Parachlorbenzoësäure* (Chlordracylsäure) aus Parachlortoluol gewonnen wird. Alle drei Säuren sind fest und krystallisirbar. Dasselbe gilt von Dichlorbenzoësäure: $C_7H_4Cl_2O_2$, Trichlorbenzoësäure: $C_7H_3Cl_3O_2$, und Tetrachlorbenzoësäure: $C_7H_2Cl_4O_2$. Von Bromsubstitutionsderivaten sind:

Metabrombenzoësäure: $C_7H_5BrO_2$ (aus Benzoësäure), und *Parabrombenzoësäure* (Bromdracylsäure) aus Parabromtoluol; Dibrom-, Tribrom- und Pentabrombenzoësäure; von Jodderivaten *Parajodbenzoësäure:* $C_7H_5JO_2$, dargestellt, dann auch Fluorbenzoësäure: $C_7H_5FlO_2$.

Nitro- und Azobenzoësäuren.

Metanitrobenzoësäure: $C_7H_5(NO_2)O_2$, durch Einwirkung von Salpeterschwefelsäure auf Benzoësäure dargestellt, entspricht ihrer Bildung nach der Metachlorbenzoësäure, während *Paranitrobenzoësäure* (Nitrodracylsäure) aus Paranitrotoluol erhalten wird. Durch längere Einwirkung von Salpeterschwefelsäure auf Metanitrobenzoësäure entsteht Dinitrobenzoësäure: $C_7H_4(NO_2)_2O_2$.

Weiterhin sind Nitrosubstitutionsderivate der Chlor- und Brombenzoësäuren bekannt.

Metanitrobenzoësäure und Paranitrobenzoësäure gehen durch Wasserstoff *in statu nascendi* in

Meta- und Paraazobenzoësäure: $C_{14}H_{10}N_2O_4$, über, welche sich ihrerseits bei weiterer Behandlung mit Reductionsmitteln in Hydrazobenzoësäuren: $C_{14}H_{12}N_2O_4$, verwandeln. Diese Verbindungen sind die Analoga des Azo- und Hydrazobenzols, und wie diesen letzteren entsprechen auch den Azo- und Hydrazobenzoësäuren eine Azooxybenzoësäure: $C_{14}H_{10}N_2O_5$, und Diazobenzoësäure: $C_7H_4N_2O_2$. Letztere, sehr unbeständig, explodirt beim Erhitzen heftig.

Wird Metanitrobenzoësäure in alkoholischer Lösung mit Schwefelammonium behandelt, so bildet sich:

$$\text{Metaamidobenzoësäure: } C_7H_7NO_2 = C_6H_4\begin{cases}NH_2\\COOH\end{cases},$$

Metaamidobenzoësäure.

kleine farblose Prismen, in heissem Wasser leicht, in kaltem wenig löslich, bei 164 bis 165° schmelzend. Beim Erhitzen mit Kalihydrat zerfällt sie geradeauf in Kohlensäure und Anilin: $C_7H_7NO_2 = C_6H_7N$

$+ CO_2$. Liefert mit Basen und mit Säuren gut krystallisirende Salze. Mit dieser Säure isomer sind *Orthoamidobenzoësäure* (Anthranilsäure) aus Indigo dargestellt, und *Paraamidobenzoësäure* (Amidodracylsäure) aus der Paranitrobenzoësäure in derselben Weise dargestellt, wie die Metasäure. Dinitrobenzoësäure endlich mit reducirenden Agentien (Zinn und Salzsäure) behandelt, liefert

Diamidobenzoësäure: $C_7H_8N_2O_2 = C_6H_3\begin{cases}(NH_2)_2\\COOH\end{cases}$

farblose, bei 240⁰ schmelzende Nadeln und ebenfalls mit Basen und Säuren verbindbar. **Diamidobenzoësäure.**

Sulfonsäuren der Benzoësäure.

Wenn von den Wasserstoffatomen des Benzolrestes der Benzoësäure und ihrer Derivate eines oder mehrere durch den Schwefelsäurerest SO_3H ersetzt werden, so entstehen der Theorie nach Sulfonsäuren, welche neben der Carboxylgruppe noch einer oder mehrere Schwefelsäurereste enthalten. Vorläufig kennt man nur eine derartige Säure:

Benzoëmonosulfonsäure: $C_6H_4\begin{cases}SO_3H\\COOH\end{cases}$,

welche als Product der Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Benzoësäure auftritt. Man verdünnt die Mischung mit Wasser, neutralisirt mit kohlensaurem Baryt und zerlegt das Barytsalz durch Schwefelsäure. Zerfliessliche Krystalle. Die Säure ist zweibasisch, und liefert leicht lösliche neutrale und schwieriger lösliche saure Salze. **Benzoëmonosulfonsäure.**

Aldehyd der Benzoësäure.

Benzaldehyd (Bittermandelöl): $C_7H_6O = C_6H_5\{COH$.

Das Bittermandelöl ist der Aldehyd der Benzoësäure und steht zur Benzoësäure in derselben Beziehung, wie der gewöhnliche Aldehyd zur Essigsäure.

Es ist ein farbloses, gewöhnlich aber bald nachdunkelndes und dann blassgelb gefärbtes, öliges Liquidum von 1,063 specif. Gew. und 180⁰ C. Siedepunkt. Es riecht angenehm aromatisch, schmeckt brennend und brennt mit leuchtender Flamme. Mit Alkohol und Aether mischt es sich in allen Verhältnissen und ist auch in Wasser (in 30 Thln.) löslich. Wird es mit Wasser destillirt, so geht es mit den Wasserdämpfen über, eine Eigenschaft, die es mit allen sogenannten ätherischen Oelen theilt. Das reine Bittermandelöl ist nicht giftig. Das käufliche aber, welches aus weiter unten zu erörternden Gründen stets blausäurehaltig ist, ist deshalb giftig, ein Umstand, der wohl zu beachten ist. **Eigenschaften.** **Das reine ist nicht giftig, das käufliche blausäurehaltig und daher giftig.**

Bittermandelöl nimmt beim blossen Stehen an der Luft und in schlecht schliessenden Gefässen sehr rasch Sauerstoff auf und verwandelt **Es verwandelt sich an der Luft in**

Benzoësäure und ozonisirt gleichzeitig den Sauerstoff der atmosphärischen Luft.

sich in Benzoësäure, die sich in Krystallen ausscheidet. Die Krystalle, die sich in altem Oel so häufig bilden, sind in der That Benzoësäure. Diese Oxydation zu Benzoësäure wird durch das Licht sehr begünstigt und ebenso ist es nachgewiesen, dass gleichzeitig mit dieser Oxydation ein Theil des Sauerstoffs ozonisirt, d. h. activ wird, dass somit das Bittermandelöl ein **Ozonträger** ist.

Wird durch H *in stat. nasc.* in Benzylalkohol zurückverwandelt.

Umgekehrt geht es so wie die übrigen Aldehyde durch Behandlung mit Wasserstoff *in statu nascendi* (Natriumamalgam) in den entsprechenden Alkohol: in Benzylalkohol, über:

$$\underset{\text{Bittermandelöl}}{C_7H_6O} + 2H = \underset{\text{Benzylalkohol}}{C_7H_8O}$$

Nebenbei entstehen aber **Hydrobenzoïn** und **Isohydrobenzoïn** (s. weiter unten).

Erhitzt man Bittermandelöl mit alkoholischer Kalilösung, so geht es ebenfalls in Benzylalkohol und in benzoësaures Kalium über:

$$\underset{\text{Bittermandelöl}}{2(C_7H_6O)} + KHO = \underset{\text{Benzylalkohol}}{C_7H_8O} + \underset{\text{Benzoësaures Kalium}}{C_7H_5KO_2}$$

Saures schwefligsaures Benzaldehyd-Natrium.

Auch das übrige Verhalten des Bittermandelöls ist das eines Aldehydes; es wird durch alle oxydirenden Agentien in Benzoësäure verwandelt, mit doppelt schwefligsauren Alkalien vereinigt es sich zu krystallisirenden Doppelverbindungen; so bildet sich beim Schütteln mit einer concentrirten Lösung von doppelt-schwefligsaurem Natrium die Verbindung $2(C_7H_6O)$, $NaHSO_3$. Wie der Aethylaldehyd, verbindet es sich mit Essigsäureanhydrid zu einer krystallinischen, bei + 45° schmelzenden Verbindung $C_7H_6O, C_4H_6O_3$. Mit Ammoniak und mit Amiden verbindet es sich unter Austritt von Wasser.

Das Bittermandelöl geht im thierischen Organismus in Hippursäure über.

Dem thierischen Organismus einverleibt, erscheint es im Harn nicht als solches, sondern als **Hippursäure** wieder.

Bildung.

Bildung. Das Bittermandelöl hat seinen Namen daher erhalten, weil es gewöhnlich aus den bitteren Mandeln durch Destillation derselben mit Wasser dargestellt wird. Es ist aber in den bitteren Mandeln **nicht enthalten**, sondern bildet sich erst durch eine Gährung, welche eintritt, wenn die bitteren Mandeln zerstossen und mit Wasser befeuchtet werden. Der Grund hiervon ist einfach der, dass in den bitteren Mandeln ein gährungsfähiger Körper, das **Amygdalin**: $C_{20}H_{27}NO_{11}$. enthalten ist, welcher in den süssen Mandeln fehlt, gleichzeitig mit dem Amygdalin auch ein Ferment: das **Emulsin**, ein eiweissartiger Stoff, der sich ebensowohl in den süssen wie in den bitteren Mandeln findet, und in den Samen in eigenen Zellen enthalten zu sein scheint, die mit jenen, in welchen zunächst das Amygdalin gebildet wird, nicht unmittelbar communiciren. So wie bei Gegenwart von Wasser die bitteren Mandeln zerquetscht werden, findet sogleich die Einwirkung des Ferments: des Emulsins, auf das Gährungsmaterial: das Amygdalin, statt und letzteres, welches wir später noch näher kennen lernen werden, spaltet sich

in Bittermandelöl, Blausäure und Traubenzucker unter Aufnahme von Wasser.

	1 Mol. Amygdalin =	$C_{20}H_{27}NO_{11}$
	+ 2 „ Wasser	$H_4 \quad O_2$
		$C_{20}H_{31}NO_{13}$
geben:	2 Mol. Traubenzucker	$C_{12}H_{24} \quad O_{12}$
	1 „ Bittermandelöl	$C_7 H_6 \quad O$
	1 „ Blausäure	$C \; H \; N$
		$C_{20}H_{31}NO_{13}$

Es wird also bei der Destillation der bitteren Mandeln mit Wasser neben Bittermandelöl und Zucker auch Blausäure gebildet, eines der heftigsten, gefährlichsten Gifte und hieraus erklärt sich, warum Mandelmilch, mit bitteren Mandeln bereitet, giftig wirkt und warum käufliches Bittermandelöl, sehr unvollkommen gereinigt und deshalb blausäurehaltig, giftig ist, während das gereinigte nicht giftig ist. **Warum aus bitteren Mandeln bereitete Mandelmilch giftig wirkt.**

Ausser durch Gährung des Amygdalins bildet sich aber das Bittermandelöl noch auf mehrfach andere Weise; so bei der Oxydation des Benzylalkohols durch Salpetersäure und Bleisuperoxyd, bei der Behandlung der Zimmtsäure, des Zimmtalkohols, des Styracins mit oxydirenden Agentien, bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Eiweisskörper, bei der trockenen Destillation eines Gemenges von ameisensaurem und benzoësaurem Kalk, bei der Behandlung von Benzoylcyanid mit Wasserstoff *in statu nascendi*, endlich indem man den Dampf der Benzoësäure über erhitzten Zinkstaub leitet etc.

Die gewöhnlichste Methode der Darstellung des Bittermandelöls besteht darin, von fettem Oel durch Pressen befreite bittere Mandeln, mit Wasser zu einem Brei angerührt, 24 Stunden stehen zu lassen und hierauf zu destilliren. Das mit den Wasserdämpfen übergehende rohe blausäurehaltige Bittermandelöl, welches sich am Boden der Vorlage als eine schwere Oelschicht absetzt, wird, um es von Blausäure zu befreien, mit einer Lösung von Eisenchlorür und Kalkhydrat geschüttelt und rectificirt. Oder man schüttelt es auch wohl mit einer gesättigten Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natrium und zerlegt die mit kaltem Weingeist gewaschene Krystallmasse von zweifach-schwefligsaurem Bittermandelöl-Natrium (s. o.) mit kohlensaurem Natrium. **Darstellung.**

Das bei der Destillation der bitteren Mandeln mit Wasser übergehende Wasser der Vorlage ist eine Auflösung des Bittermandelöls, welche früher unter dem Namen *Aqua Amygdalarum amarum* häufiger ärztlich angewendet war, wie gegenwärtig. Es enthält, natürlich nur geringe Mengen von Bittermandelöl und Blausäure. Dieselben Bestandtheile enthalten: *Aqua Laurocerasi*, Kirschlorbeerwasser: gewonnen durch Destillation der frischen Blätter von Prunus Laurocerasus, *Aqua Cerasorum nigrorum*, Kirschwasser: erhalten durch Destillation der mit den Kernen zerstossenen wilden Kirschen mit Wasser. **Bittermandelöl enthaltende destillirte Wässer.**

Das Kirschlorbeeröl, Pfirsichblätteröl und das Oel der Traubenkirsche (*Prunus Persica* und *Prunus Padus*) bestehen im Wesentlichen ebenfalls aus Bittermandelöl.

Derivate des Bittermandelöls. Bei der Einwirkung verschiedener chemischer Agentien auf Bittermandelöl entstehen zahlreiche Derivate, von denen wir anhangsweise einige anführen:

Hydrobenzamid.

Hydrobenzamid: $C_{21}H_{18}N_2$. Bildet sich bei der Einwirkung von Ammoniak auf Bittermandelöl nach der Formelgleichung:

$$3(C_7H_6O) + 2NH_3 = C_{21}H_{18}N_2 + 3H_2O.$$

Farblose, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether leicht lösliche Octaëder, die bei 110° C. schmelzen. Mit Säuren zerfällt es in Ammoniak und Bittermandelöl; durch Alkalien und durch Erhitzen für sich geht es in ein isomeres Alkaloïd: Amarin, über. Das Amarin bildet in Aether und Alkohol lösliche vierseitige Prismen. Es reagirt alkalisch und verbindet sich mit Säuren zu krystallisirbaren Salzen. Unterwirft man es, oder auch wohl Hydrobenzamid der trockenen Destillation, so geht es in eine andere isomere Verbindung: Lophin über, welches in langen, bei 270° schmelzenden Nadeln krystallisirt, und sich ebenfalls mit Säuren zu Salzen verbindet.

Amarin.

Auch gechlorte und nitrirte Benzaldehyde sind dargestellt. Destillirt man Bittermandelöl mit Phosphorchlorid, so erhält man

Benzalchlorid.

Benzalchlorid: $C_7H_6Cl_2$, isomer dem Bichlortoluol, eine bei 215° siedende Flüssigkeit, welche beim Erwärmen mit Aetzkali oder Quecksilberoxyd wieder in Bittermandelöl übergeht. Mit einer weingeistigen Lösung von Kaliumsulfhydrat erwärmt, liefert es Sulfobenzaldehyd.

Durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure entsteht aus dem Bittermandelöl

Nitrobittermandelöl.

Nitrobittermandelöl: $C_7H_5(NO_2)O$, farblose, glänzende, bei 50° schmelzende Nadeln, ohne Zersetzung flüchtig und in heissem Wasser löslich.

Thiobenzaldin.

Thiobenzaldin: $C_{21}H_{19}NS_2$. Dieser Körper entspricht dem Thialdin der Acetylreihe, und entsteht auch auf analoge Weise durch Behandlung des Bittermandelöls mit Schwefelammonium: $3(C_7H_6O) + NH_3 + 2H_2S = C_{21}H_{19}NS_2 + 3H_2O$. Bei 125° C. schmelzende, farblose Krystallblättchen von widerlichem Geruch.

Sulfobittermandelöl.

Sulfobenzaldehyd. Sulfobittermandelöl: C_7H_6S, bildet sich beim Vermischen einer weingeistigen Lösung von Bittermandelöl mit Schwefelammonium. Weisses krystallinisches Pulver von unangenehmem Zwiebelgeruch, bei + 90° C. erweichend, und bei höherer Temperatur sich unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff zersetzend.

Derivate des Bittermandelöls, welche durch Zusammenlagerung von zwei Benzolresten entstehen, werden wir später kennen lernen.

Ketone der Benzoësäure.

Benzophenon (Diphenylketon): $C_{13}H_{10}O = \left\{\begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix}\right.$.

Benzophenon.

Product der trockenen Destillation des benzoësauren Kalkes, stellt grosse, farblose, aromatisch riechende rhombische Prismen dar, die bei 48 bis 49° C. schmelzen, und bei 300° C. ohne Zersetzung sich verflüchtigen. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Neben diesem Benzophenon existirt ein davon physikalisch verschiedenes, ebenfalls bei 300° siedendes, aber schon bei + 26 bis 26,5° schmelzendes, welches monokline Krystalle bildet, die leicht in die rhombische Modification übergehen.

Beim Erhitzen mit Natronkalk zerfällt das Benzophenon in benzoësaures Natrium und Benzol, durch rauchende Salpetersäure wird es in

Dinitrobenzophenon übergeführt. Behandelt man es in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam, so nimmt es 2 At. Wasserstoff auf, und verwandelt sich in einen alkoholartigen Körper von der Formel: $C_{13}H_{12}O$: Benzhydrol.

Acetophenon. Phenylmethylketon: $C_8H_8O = \left\{\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix}\right.$,

wird durch Destillation eines Gemenges von benzoësaurem und essigsaurem Kalk gewonnen.

Acetophenon.

Farblose, grosse Krystallblätter, bei + 14° schmelzend, bei 198° siedend. Liefert mit Chlor Chloracetylbenzol, $CH_2Cl.CO.C_6H_5$, eine krystallinische Masse; mit Salpetersäure Nitrosubstitutionsderivate. Durch Wasserstoff *in statu nascendi* verwandelt es sich in secundären Phenyläthylalkohol (S. 477). Auch Bromsubstitutionsderivate sind dargestellt.

Nitrophenylmethylketon: $\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ C_6H_4NO_2 \end{matrix}\right.$,

Nitrophenylmethylketon.

kann in zwei isomeren Modificationen: einer festen und einer flüssigen, erhalten werden.

Zu den Benzoësäurederivaten sind noch nachstehende zu zählen.

Hippursäure: $C_9H_9NO_3$.

Die Hippursäure muss ihrem ganzen Verhalten nach als Amidoessigsäure betrachtet werden, in welcher 1 Atom Wasserstoff durch das einwerthige Radical Benzoyl ersetzt ist:

$$CH_2\left\{\begin{matrix} NH_2 \\ CO_2H \end{matrix}\right. \qquad\qquad CH_2\left\{\begin{matrix} NH.C_7H_5O \\ CO_2H \end{matrix}\right.$$
Amidoessigsäure — Hippursäure

Es ist demnach das Benzoyl der Seitenkette zugehörig.

Hippursäure.

Grosse, wohlausgebildete, milchweisse, vierseitige Prismen, geruchlos, schwach bitterlich schmeckend, leicht löslich in kochendem Wasser und Weingeist, schwieriger in kaltem Wasser und Aether. Die Lösungen reagiren sauer. Beim Erhitzen schmilzt die Hippursäure zu einem öligen Liquidum, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Bei stärkerem Erhitzen zerfällt sie zuerst in Benzoësäure und benzoësaures Ammoniak, dann in Benzonitril, Blausäure und harzartige Producte.

Wird sie mit Schwefelsäure, Salzsäure oder anderen Mineralsäuren, oder mit Alkalien gekocht, so spaltet sie sich unter Wasseraufnahme in Benzoësäure und Amidoessigsäure:

$$\underset{\text{Hippursäure}}{C_9H_9NO_3} + H_2O = \underset{\text{Benzoësäure}}{C_7H_6O_2} + \underset{\text{Amidoessigsäure}}{C_2H_5NO_2}$$

Eine ähnliche Zersetzung erleidet sie durch Fermente in alkalischen Flüssigkeiten, z. B. im faulenden Harn, wobei übrigens die Amidoessig-

säure sehr rasch in Ammoniak und andere Producte umgesetzt wird. Durch salpetrige Säure wird sie in Benzoglycolsäure verwandelt. Bei der Behandlung mit Bleisuperoxyd und Wasser liefert sie Benzamid, Kohlensäure und Wasser.

Hippursaure Salze.

Die Hippursäure ist eine wohlcharakterisirte einbasische Säure, die mit Basen die hippursauren Salze bildet. Die Salze sind krystallisirbar und meist in Wasser löslich. Aus ihren Lösungen wird durch stärkere Säuren die Hippursäure ausgeschieden.

Hippursaurer Kalk krystallisirt in Säulen oder Blättchen. Scheidet sich aus concentrirtem Kuh- oder Pferdeharn häufig aus. — Hippursaures Silber: $C_9H_8AgNO_3$, bildet farblose, seidenglänzende Nadeln.

Auch ein Hippursäure-Aethyläther ist dargestellt. Er stellt farblose feine Nadeln dar, die in Alkohol löslich sind. Beim Kochen mit wässerigem Ammoniak geht er in Hippuramid: $C_9H_{10}N_2O_2$, über.

Vorkommen.

Vorkommen. Die Hippursäure ist eine physiologisch sehr interessante Verbindung; sie ist nämlich eines der Producte des thierischen Stoffwechsels und insbesondere des Stoffwechsels der Pflanzenfresser. Sie ist ein Normalbestandtheil des Harns der pflanzenfressenden Säugethiere, vor Allem der Pferde, der Rinder, der Ziegen, des Schafes, des Elephanten etc. Im menschlichen Harne ist sie bei gesunden Individuen und normaler Nahrung nur in geringer Menge vorhanden, allein bei ausschliesslicher Pflanzenkost kommt ihre Menge der im Harne von Pflanzenfressern gleich. Auch im Blute der Pflanzenfresser sowie in den Excrementen von Schildkröten und Schmetterlingen wurde sie nachgewiesen.

Bildung.

Die Hippursäure können wir in unserem Organismus willkürlich erzeugen, wenn wir Benzoësäure geniessen. Diese Säure nimmt im Organismus die Elemente der Amidoessigsäure auf und erscheint im Harn als Hippursäure wieder. Auch andere Stoffe, wie Bittermandelöl, Zimmtsäure, Chinasäure, verwandeln sich im Organismus in Hippursäure, indem sie primär offenbar zuerst in Benzoësäure übergehen.

Synthese der Hippursäure.

Aber auch auf synthetischem Wege und ausserhalb des Organismus lässt sich Hippursäure gewinnen, wenn man Benzoësäure und Amidoessigsäure in zugeschmolzenen Röhren auf 160° bis 180° C. erhitzt; ferner durch Behandlung von Benzoylchlorid mit amidoessigsaurem Zink:

$$2(C_7H_5OCl) + (C_2H_4NO_2)_2Zn'' = Zn''Cl_2 + 2(C_9H_9NO_3)$$

2 Mol. Benzoylchlorid — Amidoessigsaures Zink — 2 Mol. Hippursäure

Man erhält sie endlich durch Einwirkung von Chloressigsäure auf Benzamid nach der Gleichung:

$$C_2H_3ClO_2 + C_7H_7NO = C_9H_9NO_3 + HCl$$

Chloressigsäure — Benzamid — Hippursäure

Darstellung.

Die gewöhnlichste Art der Darstellung der Hippursäure besteht darin, frischen Kuhharn, mit Kalkmilch vermischt, einige Minuten lang zu kochen, hierauf zu coliren, rasch auf ein geringes Volumen einzudampfen und aus der

eingedampften, hippursauren Kalk enthaltenden Lösung die Hippursäure durch Salzsäure zu fällen. Durch Umkrystallisiren wird sie gereinigt. Nimmt man faulen Pferdeharn, so erhält man nur Benzoësäure.

Von Substitutionsproducten erwähnen wir Chlorhippursäure: $C_9H_8ClNO_3$, und Nitrohippursäure: $C_9H_8(NO_2)NO_3$. — Beide Säuren entstehen auch im Organismus selbst nach dem Genusse von Chlor- und Nitrobenzoësäure. Die Nitrohippursäure erhält man auch durch Behandlung der Hippursäure mit Salpetersäure und Schwefelsäure; sie bildet in Weingeist und Aether leicht lösliche Krystalle. Substitutionsproducte.

Benzoglycolsäure: $C_9H_8O_4$.

Diese Säure entsteht bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Hippursäure nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Hippursäure}}{C_9H_9NO_3} + HNO_2 = \underset{\text{Benzoglycolsäure}}{C_9H_8O_4} + H_2O + 2N$$

Nach Bildungs- und Spaltungsweisen muss die Benzoglycolsäure einen Rest der Glycolsäure, und einen solchen der Benzoësäure enthalten und kann als Glycolsäure betrachtet werden, in welcher der Wasserstoff des nicht der Carboxylgruppe zugehörigen Hydroxyls durch Benzoyl: C_7H_5O, vertreten ist. Ihre Structurformel wäre demnach:

$$CH_2\begin{cases}O\,(C_7H_5O)\\CO_2H\end{cases}$$

Farblose Prismen, die in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Die Säure ist einbasisch und giebt mit Metallen krystallisirbare Salze. Beim Kochen mit verdünnten Säuren spaltet sie sich unter Wasseraufnahme in Benzoësäure und Glycolsäure: Benzoglycolsäure.

$$C_9H_8O_4 + H_2O = C_7H_6O_2 + C_2H_4O_3.$$

Man erhält die Benzoglycolsäure auch beim Erhitzen gleicher Molecüle Glycolsäure und Benzoësäure unter stärkerem Drucke. Bildungsweisen.

Theoretisch interessant ist endlich ihre Bildung bei der Behandlung von Monochloressigäther mit benzoësaurem Kalium:

$$\underset{\text{Monochloressigäther}}{CH_2\begin{cases}Cl\\CO_2C_2H_5\end{cases}} + \underset{\text{Benzoësaures Kalium}}{C_6H_5\}\,CO_2K} = \underset{\text{Benzoglycolsäureäther}}{CH_2\begin{cases}OC_7H_5O\\CO_2C_2H_5\end{cases}} + KCl$$

Auch die der Benzoglycolsäure homologe Benzomilchsäure, $C_{10}H_{10}O_4$, ist dargestellt.

Säuren der Formel:
$C_8H_8O_2$.

Es sind vier einwerthige Monocarbonsäuren dieser Formel bekannt: drei Toluylsäuren (Ortho-, Meta- und Paratoluylsäure) und Alphatoluylsäure.

Toluylsäuren: $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\COOH\end{cases}$.

Toluylsäuren.

Die drei Toluylsäuren entsprechen den drei Xylolen (S. 464) und hier wie dort wird die Verschiedenheit ihrer Eigenschaften aus der verschiedenen relativen Stellung der Seitenketten erklärt.

Orthotoluylsäure.

1) Orthotoluylsäure. Wird durch Oxydation des Orthotoluols mittelst verdünnter Salpetersäure erhalten. Lange haarfeine Nadeln, bei 102° schmelzend. Mit Wasserdämpfen flüchtig, in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich. Wird bei der Oxydation durch Chromsäure zu Kohlensäure und Wasser verbrannt. Das Kalksalz krystallisirt mit 2 Mol. Krystallwasser in leicht löslichen Nadeln.

Metatoluylsäure.

2) Metatoluylsäure. Entsteht neben Paratoluylsäure bei der Oxydation des Xylols aus Steinkohlentheer, ferner bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine Lösung von Brommetatoluylsäure (s. unten), oder auf ein Gemisch von Chlorkohlensäureäther und Bromtoluol. Farblose Nadeln, bei 90 bis 93° schmelzend. Wird von Chromsäure zu Isophtalsäure oxydirt.

Paratoluylsäure.

3) Paratoluylsäure. Entsteht aus Parabromtoluol bei gleichzeitiger Einwirkung von Natrium und Kohlensäure; ebenso aus Paraxylol (Cymol) beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure. Feine, weisse Nadeln, bei 176° schmelzend, in höherer Temperatur unzersetzt sublimirend, in kaltem Wasser wenig, in siedendem ziemlich leicht, in Alkohol sehr leicht löslich. Wird von Chromsäure zu Terephtalsäure oxydirt. Das leicht lösliche krystallisirbare Kalksalz krystallisirt mit 3 Mol. Krystallwasser.

Brommeta- und Bromparaxylol aus Steinkohlentheerxylol dargestellt, geben mit chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure oxydirt, ein Gemenge von Brommeta- und Bromparatoluylsäure $C_6H_3Br\begin{cases}CH_3\\COOH\end{cases}$, beide krystallisirbar und durch die verschiedene Löslichkeit der Baryumsalze leicht von einander zu trennen.

Aldehyd der Paratoluylsäure: $C_8H_8O = C_6H_4\begin{cases}CH_3\\COH\end{cases}$,

Aldehyd der Toluylsäure.

wird bei der Destillation eines Gemenges von paratoluylsaurem und ameisensaurem Kalk, als eine bei 204° siedende ölige Flüssigkeit erhalten, die sich im Allgemeinen dem Bittermandelöl analog verhält, und sich namentlich mit sauren schwefligsauren Alkalien zu krystallisirenden Doppelverbindungen vereinigt. Durch Wasserstoff *in statu nascendi* geht es in Tolylalkohol über.

Alphatoluylsäure: $C_6H_5\{CH_2COOH$.
(Phenylessigsäure)

Alphatoluylsäure.

Die Isomerie der Toluylsäuren und der Alphatoluylsäure ist unschwer zu erklären. In den Toluylsäuren ist die Carboxylgruppe direct mit dem Benzolrest verbunden, und ausserdem noch eine Methylseitenkette ebenfalls direct an

den Benzolrest gelagert. In der Alphatoluylsäure dagegen ist nur eine verlängerte Seitenkette vorhanden, und die Carboxylgruppe nicht direct an den Benzolrest gebunden, sondern selbst Glied der Seitenkette. Der Kohlenstoff der Carboxylgruppe ist an einen Methylrest mit einer Verwandtschaftseinheit gelagert.

Die Bildung der Alphatoluylsäure lässt diese Structur nicht bezweifeln. Man erhält nämlich die Alphatoluylsäure aus dem Benzylchlorid (vgl. S. 476), indem man dieses mit Cyankalium behandelt und das so erhaltene Benzylcyanid mit Kalilauge kocht: Bildung.

$$\underset{\text{Benzylchlorid}}{C_6H_5\{CH_2Cl} + KCN = \underset{\text{Benzylcyanid}}{C_6H_5\{CH_2CN} + KCl$$

$$\underset{\text{Benzylcyanid}}{C_6H_5\{CH_2CN} + 2H_2O = \underset{\text{Alphatoluylsäure}}{C_6H_5\{CH_2CO_2H} + NH_3$$

Man erhält ferner Alphatoluylsäure aus der Mandelsäure (Phenylglycolsäure) (vgl. weiter unten); bei der Behandlung mit Jodwasserstoff nach der Formelgleichung:

$$\underset{\text{Mandelsäure}}{C_6H_5\{CHOHCO_2H} + 2HJ = \underset{\text{Alphatoluylsäure}}{C_6H_5\{CH_2CO_2H} + H_2O + 2J$$

Indem daher der Sauerstoff eines Hydroxyls weggenommen wird, welcher an ein nicht dem Benzolreste angehöriges Kohlenstoffatom angelagert ist, resultirt Alphatoluylsäure.

Auch durch Kochen der weiter unten zu beschreibenden Vulpinsäure mit Baryt, beim Erhitzen eines Gemisches von Monobrombenzol und Chloressigsäureäther mit Kupfer, und auf andere Weise mehr entsteht Alphatoluylsäure.

Farblose, breite Blätter, welche schon bei 76,5° schmelzen und bei 262° sieden. Sie ist löslich in kochendem Wasser, in Alkohol und in Aether. Bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln liefert sie Bittermandelöl und Benzoësäure.

Auch von dieser Säure sind mehrere Substitutionsderivate dargestellt.

Säuren von der Formel:
$C_9H_{10}O_2$.

kennt man nicht weniger wie sieben, nämlich:

Mesitylensäure, Xylylsäure, Paraxylylsäure, Aethylbenzoësäure, Alphaxylylsäure, Hydrozimmtsäure, Hydratropasäure.

Dimethylirte Benzoësäuren: $C_6H_3\begin{cases}CH_3\\CH_3\\COOH\end{cases}$.

1) Mesitylensäure. Product der Oxydation des Mesitylens (Trimethylbenzols) durch verdünnte Salpetersäure. Krystallisirt aus Wasser in kleinen farblosen Nadeln, aus Alkohol in grossen durchsichtigen monoklinen Krystallen, schmilzt bei 166° und lässt sich ohne Zersetzung sublimiren. In kaltem Wasser wenig löslich, leicht in kochendem und Mesitylensäure.

in Alkohol. Geht durch tiefergreifende Oxydation in Uvitinsäure und Trimesinsäure über. Liefert beim Glühen mit überschüssigem Kalk Metaxylol. Die Salze krystallisiren gut.

Xylylsäure. 2) Xylylsäure. Entsteht neben Paraxylylsäure bei der Oxydation des Pseudocumols (S. 466) mit Salpetersäure, und synthetisch durch Behandlung von Monobrommetaxylol mit Natrium und Kohlensäure. Krystallisirt aus Alkohol in grossen monoklinen Prismen, aus Wasser in feinen Nadeln. Schmilzt bei 126⁰. Wird durch weitere Oxydation in Xylidinsäure verwandelt. Giebt wie die vorige Säure, bei der Destillation mit Kalk Metaxylol. Das Kalksalz krystallisirt mit 2 Mol. Krystallwasser.

Paraxylsäure. 3) Paraxylsäure entsteht neben der vorigen bei der Oxydation des Pseudocumols, und wird von der Xylylsäure durch die verschiedene Löslichkeit der Kalksalze getrennt. Aus den Lösungen beider scheidet sich bei der Krystallisation zuerst der paraxylsaure und später der xylylsaure Kalk ab. Krystallisirt aus siedendem Wasser in undeutlich krystallinischen Flocken, aus Alkohol in concentrisch gruppirten Prismen. Ist in Alkohol leichter löslich wie Xylylsäure und schmilzt bei 163⁰. Geht bei weiterer Oxydation wie die Xylylsäure in Xylidinsäure über, liefert aber bei der Destillation mit Kalk Orthoxylol. Das Kalksalz krystallisirt mit $3^1/_2$ Mol. Krystallwasser.

Aethylbenzoësäure: $C_6H_4 \begin{cases} C_2H_5 \\ COOH \end{cases}$.

Aethylbenzoësäure. Diese Säure entsteht aus dem synthetisch dargestellten Diäthylbenzol beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure, und durch Einwirkung von Natrium und Kohlensäure auf Bromäthylbenzol.

Krystallisirt aus der heiss gesättigten wässerigen Lösung, die sich beim Erkalten erst trübt, in der Benzoësäure sehr ähnlichen Formen. In wenig kochendem Wasser schmilzt sie zu einem klaren Oele. Sie ist weniger löslich in kochendem Wasser wie die Benzoësäure, leicht löslich in Alkohol, schmilzt bei 110⁰ bis 111⁰, und sublimirt unzersetzt schon bei niedrigerer Temperatur. Ihre Salze sind grösstentheils löslich. Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert sie Terephtalsäure.

Alphaxylylsäure: $C_6H_4 \begin{cases} CH_3 \\ CH_2COOH \end{cases}$.

Wird in ähnlicher Weise wie die homologe Alphatoluylsäure durch Kochen von Tolylcyanid mit Kalilauge erhalten:

$$\underset{\text{Tolylcyanid}}{C_6H_4 \begin{cases} CH_3 \\ CH_2CN \end{cases}} + 2H_2O = \underset{\text{Alphaxylylsäure}}{C_6H_4 \begin{cases} CH_3 \\ COOH \end{cases}} + NH_3$$

Alphaxylylsäure. Atlasglänzende, farblose, breite Blätter, bei + 42⁰ schmelzend. In heissem Wasser leicht löslich. Noch wenig untersucht. Die Salze sind krystallisirbar.

Hydrozimmtsäure: $C_6H_5\{CH_2CH_2CO_2H$.
(Phenylpropionsäure)

Wird aus der Zimmtsäure: $C_9H_8O_2$, bei der Behandlung derselben mit Natriumamalgam und Wasser; aus Zimmtsäuredibromid, $C_9H_8O_2Br_2$, in derselben Weise; endlich synthetisch durch Kochen von Benzoläthylcyanid, $C_6H_5\{C_2H_4CN$, mit alkoholischem Kali erhalten. **Hydrozimmtsäure.**

Grosse, farblose, glänzende Krystallblätter, oder lange feine Nadeln, die schon bei $+ 47^0$ zu einem farblosen Oele schmelzen, welches bei 280^0 siedet. Sie löst sich nicht in kaltem Wasser, wohl aber in kochendem, sowie in Alkohol und Aether.

Oxydirende Agentien führen sie in Kohlensäure und Benzoësäure über. Beim Erhitzen in Bromdampf bis auf 160^0 verwandelt sie sich wieder in Zimmtsäure.

Hydratropasäure: $C_6H_5 - \overset{\overset{\Large CH_3}{|}}{\underset{\underset{\Large COOH}{|}}{CH}}$,

entsteht durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die unten zu beschreibende Atropasäure. Farblose auch bei niederer Temperatur noch nicht erstarrende Flüssigkeit. Noch wenig studirt. **Hydratropasäure.**

Säuren von der Formel:
$C_{10}H_{12}O_2$.

Es sind zwei Säuren von dieser Formel entsprechender Zusammensetzung bekannt: Durylsäure und Cuminsäure.

Von diesen kann erstere als eine trimethylirte Benzoësäure, letztere als propylirte Benzoësäure betrachtet werden.

Durylsäure: $C_6H_2\begin{cases}(CH_3)_3\\COOH\end{cases}$.

Oxydationsproduct des Durols (vgl. S. 466) durch verdünnte Salpetersäure. Lange glänzende Nadeln, unlöslich in kaltem, löslich in kochendem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, ebenso in Benzol. Flüchtig mit den Wasserdämpfen, bei 149 bis 150^0 schmelzend, in höherer Temperatur unzersetzt sublimirend. Geht bei weiterer Oxydation in Cumidinsäure über. Die Salze sind zum Theil krystallisirbar. **Durylsäure.**

Cuminsäure: $C_6H_4\begin{cases}C_3H_7\\COOH\end{cases}$.

Diese Säure ist bis nun nur aus ihrem Aldehyde: dem Cuminol (s. unten) dargestellt, indem man selbes mit schmelzendem Kali behandelt, wobei sich cuminsaures Kalium und Cuminalkohol bilden: **Cuminsäure.**

$$2\,(\underset{\text{Cuminol}}{C_{10}H_{12}O}) + KHO = \underset{\text{Cuminsaures Kalium}}{C_{10}H_{11}KO_2} + \underset{\text{Cuminalkohol}}{C_{10}H_{14}O}$$

Farblose Nadeln und Blättchen, bei 113° schmelzend, bei höherer Temperatur unzersetzt sublimirend, in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether leicht löslich. Die cuminsauren Salze sind zum Theil krystallisirbar und in Wasser löslich. Bei der Destillation mit Kalk zerfällt die Cuminsäure in Cumol und Kohlensäure. Bei der Oxydation mit Chromsäure liefert sie Terephtalsäure: $C_8H_6O_4$.

Aldehyd der Cuminsäure. Cuminol: $C_{10}H_{12}O = C_6H_4\begin{cases}C_3H_7\\COH\end{cases}$,

Cuminol.

ist ein Bestandtheil und zwar der sauerstoffhaltige, des Römisch-Kümmelöls, des flüchtigen Oels von *Cuminum Cyminum*, welches ausserdem noch Cymol enthält. Man stellt Cuminol aus diesem Oele dar, indem man letzteres mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium schüttelt, und das sich in Krystallen abscheidende schwefligsaure Cuminaldehyd-Natrium durch kohlensaures Natrium zerlegt.

Angenehm aromatisch riechende, scharf und brennend schmeckende ölige Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Siedet erst bei 320°, geht aber bei der Destillation mit Wasser mit den Wasserdämpfen über. Giebt mit sauren schwefligsauren Alkalien krystallisirte Verbindungen, geht durch Wasserstoff *in statu nascendi* in Cuminalkohol, durch oxydirende Agentien in Cuminsäure über. Verhält sich demnach völlig wie ein Aldehyd. Bei der Behandlung mit Alkalien liefert es Cuminsäure und Cuminalkohol (vgl. v. S.).

Von Derivaten der Cuminsäure kennt man weiterhin das Anhydrid, das Chlorid, das Amid, das Nitril und einige noch sehr unvollkommen gekannte Chlor-, Brom- und Nitroderivate.

Säuren von der Formel:
$C_{11}H_{14}O_2$.

Ist vorläufig eine einzige bekannt, die

Homocuminsäure: $C_6H_4\begin{cases}C_3H_7\\CH_2COOH\end{cases}$.

Homocuminsäure.

Entsteht aus Cumylcyanid: $C_6H_4 . C_3H_7 . CH_2CN$, beim Kochen mit alkoholischem Kali in analoger Weise, wie Alphatoluylsäure und Alphaxylylsäure.

Nadelförmige, bei 52° C. zu einem farblosen, krystallinisch erstarrenden Oele schmelzende Krystalle. Leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig löslich in kaltem, mehr in kochendem Wasser. Scheidet sich beim Erkalten ihrer wässerigen Lösung in öligen Tropfen aus, die später krystallinisch erstarren.

Wasserstoffärmere Säuren.

Unter dieser Ueberschrift handeln wir mehrere aromatische einwerthige Monocarbonsäuren ab, welche zu den Säuren der Benzoësäurereihe in einem ähnlichen Verhältnisse stehen, wie die Säuren der Oelsäurereihe zur Reihe der eigentlichen fetten Säuren, nämlich für gleichen Kohlenstoffgehalt 2 At. Wasserstoff weniger enthalten. An sie reihen wir eine Säure an, die abermals 2 At. Wasserstoff weniger enthält, wie die wasserstoffärmeren Säuren der ersten Reihe.

Säuren der Formel:
$C_9H_8O_2$.

Säuren von dieser Formel entsprechender Zusammensetzung sind drei bekannt: Zimmtsäure, Atropasäure und Isatropasäure.

Zimmtsäure (Phenylacrylsäure): $C_6H_5\{C_2H_2COOH$.

Structur derselben.

Obige Structurformel ist keine ganz auflösende, denn sie drückt die Bindung von C_2H_2 nicht aus; sie sagt aber so viel, als sich über die Structur der Zimmtsäure überhaupt mit einiger Bestimmtheit sagen lässt: nämlich dass in ihr nur eine Seitenkette enthalten ist, welche ein Carboxyl enthält, so wie dass diese Seitenkette einen Rest der Acrylsäure, $C_3H_4O_2$, darstellt: $C_3H_4O_2 - H = C_3H_3O_2$. So wie man die Hydrozimmtsäure als Phenylpropionsäure auffassen kann, so kann man die Zimmtsäure als Phenylacrylsäure: $C_6H_5\{C_3H_3O_2$, betrachten, als Acrylsäure, welche einen Benzolrest C_6H_5 mit sich führt. Für diese Auffassung spricht das ganze genau studirte Verhalten der Zimmtsäure. Sie verhält sich in der That den Säuren der Oelsäuregruppe völlig analog. Sie verbindet sich direct mit 1 Mol. Wasserstoff, mit 1 Molekül Brom, gehört demnach ebenso wie die Säuren der Oelsäuregruppe zu den ungesättigten, sogenannten lückenhaften Verbindungen; sie verhält sich, wie wir sogleich sehen werden, auch in anderen Beziehungen den Säuren der Oelsäurereihe sehr ähnlich.

Wie bei den Säuren der Oelsäurereihe wird auch hier die Frage angeregt, ob freie Affinitäten in Verbindungen überhaupt anzunehmen sind. Je nachdem man dieses annimmt, oder in Abrede stellt, erhält man folgende mögliche Bindungsweisen der Gruppe C_2H_2 der Seitenkette. Bei der Annahme ungesättigter Verwandtschaftseinheiten:

I.	II.
$\begin{cases} CH\,. \\ CH\,. \end{cases}$	$\begin{cases} CH_2 \\ C\,.\,. \end{cases}$

Bei der Negirung freier Affinitäten in den Molekülen von Verbindungen:

III.

$$\begin{cases} CH \\ \parallel \\ CH \end{cases}$$ graphisch

In neuester Zeit sind mehrere die Formel III. stützende experimentelle Gründe beigebracht.

Die Zimmtsäure ist im Storax, im Tolu- und Perubalsam, in altem Zimmtöl und zuweilen im Benzoëharz enthalten. Bildet sich aus dem Zimmtalkohol und ihrem Aldehyde: Zimmtöl durch Oxydation; beim Kochen des Zimmtsäurestyryläthers (Styracin) mit Alkalien; endlich synthetisch bei der Behandlung von Alphabromstyrol mit Natrium und Kohlensäure; sowie endlich beim Erhitzen von Benzaldehyd (Bittermandelöl) mit Acetylchlorid in zugeschmolzenen Glasröhren: $C_7H_6O + C_2H_3OCl = C_9H_8O_2 + HCl$.

Am Besten erhält man sie aus dem Storax, indem man denselben mit Sodalösung auskocht, die Lösung filtrirt, und die Säure durch Salzsäure ausfällt. Durch Umkrystallisiren wird sie gereinigt.

Eigenschaften. Farblose, rhombische Prismen, die bei 133° schmelzen, in kaltem Wasser wenig löslich sind, sich aber leicht in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether lösen. Bei 290° kocht die Zimmtsäure unter partieller Zersetzung. Bei vorsichtigem Erhitzen unter dieser Temperatur lässt sie sich unzersetzt sublimiren. Mit einem Oxydationsgemisch von chromsaurem Kalium und Schwefelsäure erwärmt, liefert sie Bittermandelöl und Benzoësäure.

Bei der Behandlung mit concentrirter Salpetersäure dagegen liefert sie Nitrozimmtsäure: $C_9H_7(NO_2)O_2$, die durch längeres Kochen mit Salpetersäure in Nitrobenzoësäure übergeht. Bei der Einwirkung

Umsetzungen der Zimmtsäure. von schmelzendem Kalihydrat verwandelt sie sich unter Wasserstoffgasentwickelung in Benzoësäure und Essigsäure nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Zimmtsäure}}{C_9H_8O_2} + 2H_2O = \underset{\text{Benzoësäure}}{C_7H_6O_2} + \underset{\text{Essigsäure}}{C_2H_4O_2} + 2H$$

Mit überschüssigem Kalk erhitzt, zerfällt sie in Styrol und Kohlensäure:

$$\underset{\text{Zimmtsäure}}{C_9H_8O_2} = \underset{\text{Styrol}}{C_8H_8} + CO_2$$

Dieser Vorgang ist analog jenem des Zerfallens der Benzoësäure in Benzol und Kohlensäure. Bei der Behandlung mit Natriumamalgam und Wasser nimmt sie 1 Mol. Wasserstoff auf und verwandelt sich in Hydrozimmtsäure nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Zimmtsäure}}{C_9H_8O_2} + 2H = \underset{\text{Hydrozimmtsäure}}{C_9H_{10}O_2}$$

Ebenso giebt sie mit Brom das Additionsproduct $C_9H_8O_2Br_2$ Dibromhydrozimmtsäure oder Phenyldibrompropionsäure. In allen diesen Beziehungen gleicht sie vollkommen den Säuren der Acrylsäurereihe. Wenn Dibromhydrozimmtsäure, das Additionsproduct der Einwirkung von Brom auf Zimmtsäure, mit weingeistiger Kalilösung behandelt wird, so erhält man zwei isomere Monobromzimmtsäuren $C_9H_7BrO_2$ Alpha-, und Betamonobromzimmtsäure:

$$C_9H_8Br_2O_2 - HBr = C_9H_7BrO_2.$$

Mit Basen bildet die Zimmtsäure die zimmtsauren Salze, von welchen die mit alkalischer Basis in Wasser leicht löslich sind. Von zusammengesetzten Aethern der Zimmtsäure sind erwähnenswerth:

Zimmtsäure-Benzyläther: $C_9H_7(C_7H_7)O_2$, ist im Tolu- und Perubalsam enthalten, und bildet sich beim Erhitzen von zimmtsaurem Natrium mit Benzylchlorid. Glänzende, bei 39° schmelzende Prismen. Zimmtsäure-benzyläther.

Zimmtsäure-Styryläther (Styracin): $C_9H_7(C_9H_9)O_2$, ist im flüssigen *Storax*, einem in den Handel kommenden Balsame enthalten, der ausserdem noch freie Zimmtsäure und Styrol enthält. Auch im Perubalsam ist er enthalten. Man erhält ihn aus dem Storax, indem man ihn mit kohlensaurem Natrium auskocht, und den Rückstand zuerst mit kaltem, dann mit kochendem Alkohol behandelt; aus der heissen alkoholischen Lösung fällt das Styracin beim Erkalten heraus. Zimmtsäurestyryläther.

Büschelförmig vereinigte, farblose Krystallnadeln, ohne Geruch und Geschmack, unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heissem Alkohol und in Aether. Schmilzt bei 44° C. Liefert mit Kalilauge destillirt zimmtsaures Kalium und Styrylalkohol; mit Chromsäure oder Salpetersäure behandelt, Bittermandelöl und Benzoësäure.

Phenylsulfopropionsäure: $C_6H_5\left\{\begin{matrix}CHSO_3H\\ |\\ CH_2COOH\end{matrix}\right.$, erhält man durch Kochen von Zimmtsäure mit neutralem schwefligsaurem Kalium. Auf Zusatz von Essigsäure scheidet sich das saure Kaliumsalz der Säure aus. Die freie Säure, so wie ihre Salze sind krystallisirbar. Die Säure ist zweibasisch. Phenylsulfopropionsäure.

Dargestellt sind ferner Zimmtsäureanhydrid, Cinnamylchlorid und Cinnamid.

Aldehyd der Zimmtsäure (Zimmtöl): $C_6H_5\{C_2H_2COH$.

Dieser Aldehyd bildet den Hauptbestandtheil des ätherischen Zimmtöls: *Oleum Cinnamomi* und *Oleum Cassiae aethereum*, die durch Destillation der Rinde von *Laurus Cinnamomum*, und der Rinde und der Blüthen von *Laurus Cassia* mit Wasser gewonnen werden. Das Zimmtöl ist farblos, dunkelt aber an der Luft bald nach, riecht penetrant nach Zimmt, verharzt an der Luft allmählich und siedet zwischen 220° bis 225° C. Durch den Sauerstoff der Luft, rascher bei Gegenwart von Platinschwarz, wird es in Zimmtsäure verwandelt. Zimmtöl, Aldehyd der Zimmtsäure.

Um den reinen Zimmtaldehyd daraus abzuscheiden, schüttelt man das Zimmtöl mit einer concentrirten Lösung von zweifach schwefligsaurem Kalium, wobei sich die Verbindung des Aldehyds mit ersterem in Krystallen abscheidet. Man zerlegt dieselbe durch verdünnte Schwefelsäure.

Der Zimmtaldehyd kann auch künstlich dargestellt werden, und zwar auf verschiedene Weise: durch Einwirkung von Platinschwarz auf Zimmtalkohol; durch Einwirkung von Acetylaldehyd auf Bittermandelöl bei Gegenwart von überschüssiger Salzsäure (ganz analog der Bildung von Künstliche Darstellung.

Toluylsäuren: $C_6H_4 \begin{cases} CH_3 \\ COOH \end{cases}$.

Toluyl-säuren.

Die drei Toluylsäuren entsprechen den drei Xylolen (S. 464) und hier wie dort wird die Verschiedenheit ihrer Eigenschaften aus der verschiedenen relativen Stellung der Seitenketten erklärt.

Ortho-toluylsäure.

1) Orthotoluylsäure. Wird durch Oxydation des Orthotoluols mittelst verdünnter Salpetersäure erhalten. Lange haarfeine Nadeln, bei 102° schmelzend. Mit Wasserdämpfen flüchtig, in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich. Wird bei der Oxydation durch Chromsäure zu Kohlensäure und Wasser verbrannt. Das Kalksalz krystallisirt mit 2 Mol. Krystallwasser in leicht löslichen Nadeln.

Metatoluyl-säure.

2) Metatoluylsäure. Entsteht neben Paratoluylsäure bei der Oxydation des Xylols aus Steinkohlentheer, ferner bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine Lösung von Brommetatoluylsäure (s. unten), oder auf ein Gemisch von Chlorkohlensäureäther und Bromtoluol. Farblose Nadeln, bei 90 bis 93° schmelzend. Wird von Chromsäure zu Isophtalsäure oxydirt.

Paratoluyl-säure.

3) Paratoluylsäure. Entsteht aus Parabromtoluol bei gleichzeitiger Einwirkung von Natrium und Kohlensäure; ebenso aus Paraxylol (Cymol) beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure. Feine, weisse Nadeln, bei 176° schmelzend, in höherer Temperatur unzersetzt sublimirend, in kaltem Wasser wenig, in siedendem ziemlich leicht, in Alkohol sehr leicht löslich. Wird von Chromsäure zu Terephtalsäure oxydirt. Das leicht lösliche krystallisirbare Kalksalz krystallisirt mit 3 Mol. Krystallwasser.

Brommeta- und Bromparaxylol aus Steinkohlentheerxylol dargestellt, geben mit chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure oxydirt, ein Gemenge von Brommeta- und Bromparatoluylsäure: $C_6H_3Br \begin{cases} CH_3 \\ COOH \end{cases}$, beide krystallisirbar und durch die verschiedene Löslichkeit der Baryumsalze leicht von einander zu trennen.

Aldehyd der Paratoluylsäure: $C_8H_8O = C_6H_4 \begin{cases} CH_3 \\ COH \end{cases}$,

Aldehyd der Toluylsäure.

wird bei der Destillation eines Gemenges von paratoluylsaurem und ameisensaurem Kalk, als eine bei 204° siedende ölige Flüssigkeit erhalten, die sich im Allgemeinen dem Bittermandelöl analog verhält, und sich namentlich mit sauren schwefligsauren Alkalien zu krystallisirenden Doppelverbindungen vereinigt. Durch Wasserstoff *in statu nascendi* geht es in Tolylalkohol über.

Alphatoluylsäure: $C_6H_5 \{ CH_2COOH$.
(Phenylessigsäure)

Alpha-toluylsäure.

Die Isomerie der Toluylsäuren und der Alphatoluylsäure ist unschwer zu erklären. In den Toluylsäuren ist die Carboxylgruppe direct mit dem Benzolrest verbunden, und ausserdem noch eine Methylseitenkette ebenfalls direct an

den Benzolrest gelagert. In der Alphatoluylsäure dagegen ist nur eine verlängerte Seitenkette vorhanden, und die Carboxylgruppe nicht direct an den Benzolrest gebunden, sondern selbst Glied der Seitenkette. Der Kohlenstoff der Carboxylgruppe ist an einen Methylrest mit einer Verwandtschaftseinheit gelagert.

Die Bildung der Alphatoluylsäure lässt diese Structur nicht bezweifeln. Man erhält nämlich die Alphatoluylsäure aus dem Benzylchlorid (vgl. S. 476), indem man dieses mit Cyankalium behandelt und das so erhaltene Benzylcyanid mit Kalilauge kocht: Bildung.

$$\underset{\text{Benzylchlorid}}{C_6H_5 \{ CH_2Cl} + KCN = \underset{\text{Benzylcyanid}}{C_6H_5 \{ CH_2CN} + KCl$$

$$\underset{\text{Benzylcyanid}}{C_6H_5 \{ CH_2CN} + 2H_2O = \underset{\text{Alphatoluylsäure}}{C_6H_5 \{ CH_2CO_2H} + NH_3$$

Man erhält ferner Alphatoluylsäure aus der Mandelsäure (Phenylglycolsäure) (vgl. weiter unten); bei der Behandlung mit Jodwasserstoff nach der Formelgleichung:

$$\underset{\text{Mandelsäure}}{C_6H_5 \{ CHOHCO_2H} + 2HJ = \underset{\text{Alphatoluylsäure}}{C_6H_5 \{ CH_2CO_2H} + H_2O + 2J$$

Indem daher der Sauerstoff eines Hydroxyls weggenommen wird, welcher an ein nicht dem Benzolreste angehöriges Kohlenstoffatom angelagert ist, resultirt Alphatoluylsäure.

Auch durch Kochen der weiter unten zu beschreibenden Vulpinsäure mit Baryt, beim Erhitzen eines Gemisches von Monobrombenzol und Chloressigsäureäther mit Kupfer, und auf andere Weise mehr entsteht Alphatoluylsäure.

Farblose, breite Blätter, welche schon bei 76,5° schmelzen und bei 262° sieden. Sie ist löslich in kochendem Wasser, in Alkohol und in Aether. Bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln liefert sie Bittermandelöl und Benzoësäure.

Auch von dieser Säure sind mehrere Substitutionsderivate dargestellt.

Säuren von der Formel:
$C_9H_{10}O_2$.

kennt man nicht weniger wie sieben, nämlich:

Mesitylensäure, Xylylsäure, Paraxylylsäure, Aethylbenzoësäure, Alphaxylylsäure, Hydrozimmtsäure, Hydratropasäure.

Dimethylirte Benzoësäuren: $C_6H_3 \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \\ COOH \end{cases}$.

1) Mesitylensäure. Product der Oxydation des Mesitylens (Trimethylbenzols) durch verdünnte Salpetersäure. Krystallisirt aus Wasser in kleinen farblosen Nadeln, aus Alkohol in grossen durchsichtigen monoklinen Krystallen, schmilzt bei 166° und lässt sich ohne Zersetzung sublimiren. In kaltem Wasser wenig löslich, leicht in kochendem und Mesitylensäure.

Elemente der Amidoessigsäure in Salicylursäure; verhält sich demnach auch hierin der Benzoësäure analog.

Vorkommen und Bildung.

Vorkommen und Bildung. Salicylsäure ist in den Blüthen der *Spiraea ulmaria* enthalten und kommt auch im rohen Nelkenöl vor; als Salicylsäure-Methyläther, ist sie ein Hauptbestandtheil eines ätherischen Oeles: des Wintergrünöls (*winter-green-oil*) oder Gaultheriaöls, von dem weiter unten die Rede sein wird. Die Salicylsäure lässt sich aber ausserdem auf mehrfache Weise erhalten: so durch Schmelzen des Salicins und der salicyligen Säure, des Cumarins und Indigos mit Kalihydrat; durch Erhitzen des benzoësauren Kupferoxydes, durch Schmelzen von Orthokresol (S. 461) mit Kalihydrat u. s. w.

Durch Synthese.

Auf synthetischem Wege erhält man sie, indem man trockenes Kohlensäuregas in Phenol einleitet, während sich Natrium darin auflöst. Dabei bildet sich Natriumphenylat, welches sich mit Kohlensäure direct in salicylsaures Natrium verwandelt:

$$\underset{\text{Natriumphenylat}}{C_6H_5NaO} + CO_2 = \underset{\text{Salicylsaures Natrium}}{C_7H_5NaO_3}$$

Man erhält endlich, ebenfalls auf synthetischem Wege, Salicylsäure, indem man chlorkohlensaures Aethyl (Phosgenäther), C_2H_5Cl, CO_2, mit Phenol und Natrium behandelt (neben anderen Producten).

Darstellung.

Darstellung. Die bequemste Art der Darstellung der Salicylsäure besteht darin, Gaultheriaöl mit starker Kalilauge zu destilliren. Es geht Methylalkohol über und salicylsaures Kalium bleibt im Rückstande, woraus durch Salzsäure die Salicylsäure ausgeschieden, und dann durch Umkrystallisiren gereinigt wird.

Salicylsaure Salze.

Salicylsaure Salze. Die Salicylsäure ist, wie obige Formel ausdrückt, eine zweiwerthige aber einbasische Säure; sie enthält zwei Hydroxyle, deren Wasserstoff aber in Bezug auf seine Vertretbarkeit durch Metalle nicht gleichwerthig ist. Das eine der Carboxylgruppe angehörige Wasserstoffatom wird nämlich durch Metalle leichter vertreten wie das andere, welches dagegen leicht durch Alkoholradicale ersetzt werden kann. Wird auch das zweite Atom Wasserstoff, welches man auch das alkoholische nennen kann, da es zum Phenolrest C_6H_4OH gehört, durch Metalle ersetzt, so entstehen sehr unbeständige, schon durch Kohlensäure sich zersetzende alkalisch reagirende Salze, während die Salze mit 1 At. Metall neutral reagiren, und als normale zu betrachten sind.

Die normalen salicylsauren Salze erhält man, indem man Salicylsäure mit den betreffenden kohlensauren Metalloxyden kocht. Sie sind krystallisirbar und meist leicht löslich. Die basischen Salze der alkalischen Erden bilden sich, wenn man die Lösungen der normalen Salze mit den freien Basen sättigt. Sie reagiren alkalisch, sind meist schwer löslich und werden durch Kohlensäure in normale Salze verwandelt.

Die Lösungen der salicylsauren Salze und die Salicylsäure selbst

geben mit Eisenoxydsalzen eine tief violette Färbung. Die wässerige Lösung der salicylsauren Alkalien färbt sich an der Luft braun.

Von Aethern und Aethersäuren der Salicylsäure sind mehrere dargestellt. Besonderes Interesse gewährt aber der natürlich vorkommende **Aether und Aethersäuren der Salicylsäure.**

Salicylsäuremethyläther: $C_6H_4\begin{cases}OH\\CO_2CH_3\end{cases}$. Derselbe ist der Hauptbestandtheil eines ätherischen Oeles (Wintergreen oil, Gaultheriaöl), einer auf New-Jersey vorkommenden Pflanze aus der Familie der Ericineen: der *Gaultheria procumbens*, deren sämmtliche Organe, namentlich aber die Blüthen, dieses Oel enthalten, welches, neben einer geringen Menge eines sauerstofffreien Körpers: des Gaultherilens, $C_{10}H_{16}$, aus Salicylsäuremethyläther besteht. Auch durch Destillation des Krautes und der Blüthen von *Monotropa hypopitys* mit Wasser kann dieses Oel gewonnen werden; ebenso aus der Rinde von *Betula lenta*, worin es aber nicht fertig gebildet zu sein, sondern erst durch eine Art Gährung erzeugt zu werden scheint. **Salicylsäuremethyläther. Gaultheriaöl.**

Oeliges, ausserordentlich lieblich riechendes Liquidum, von 1,19 specif. Gewicht und 224° C. Siedepunkt, wenig löslich in Wasser, in Alkohol und Aether in allen Verhältnissen. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenoxydsalzen die den salicylsauren Salzen eigenthümliche, tief violette Färbung. Mit kaustischem Kali erhitzt, wird er in überdestillirenden Methylalkohol und in salicylsaures Kalium zerlegt, welches im Rückstande bleibt. Es beruht hierauf eine Methode der Darstellung reinen Methylalkohols einerseits, andererseits der Salicylsäure. **Eigenschaften.**

Gaultheriaöl kann auch künstlich dargestellt werden, und zwar durch Destillation eines Gemenges von Salicylsäure, Methylalkohol und Schwefelsäure. Der so dargestellte Aether ist mit dem gereinigten Gaultheriaöl vollkommen identisch. **Das Gaultheriaöl kann auch künstlich dargestellt werden.**

Der der Hydroxylgruppe angehörige Wasserstoff des Salicylsäuremethyläthers kann durch Metalle und Alkoholradicale ersetzt werden; dass er, durch Metalle vertreten, salzartige Verbindungen liefert, ist selbstverständlich. Ebenso dass, wenn er durch Alkoholradicale ersetzt wird, ätherartige Verbindungen entstehen. Aber auch durch Säureradicale kann er vertreten werden. So sind Natriumsalicylsäuremethyläther, Aethyl- und Methylsalicylsäure-Methyläther (erhalten durch Einwirkung von Methyl- und Aethyljodid auf Natriumsalicylsäuremethyläther), endlich aber auch Methylsalicylsäure dargestellt.

Behandelt man nämlich Methylsalicylsäuremethyläther mit Kali, so wird das Methyl der Carboxylgruppe durch Kalium ersetzt, und man erhält das Kaliumsalz der Methylsalicylsäure, und durch Zersetzung dieses die freie

Methylsalicylsäure: $C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\COOH\end{cases}$, grosse, wasserhelle, in kaltem **Methylsalicylsäure.**

Methylsalicylsäure.

Wasser wenig lösliche Krystalle, bei 98° schmelzend und bei 200° in Anisol (Phenylmethyläther) und Kohlensäure zerfallend.

Acetylsalicylsäure.

Auch eine Acetylsalicylsäure: $C_6H_4\begin{cases}OC_2H_3O\\COOH\end{cases}$, ist durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Salicylsäure oder salicylsaure Salze dargestellt. Von weiteren Derivaten der Salicylsäure sind Salicylsäureanhydrid, Salicylaminsäure und verschiedene Nitro-, Chlor-, Brom- und Jodsubstitutionsderivate dargestellt. Nitrosalicylsäure wurde zuerst durch Behandlung von Indigo mit Salpetersäure erhalten und deshalb Anilsäure genannt.

Salicylige Säure. Eigenschaften.

Salicylige Säure: (Salicylaldehyd. Spiraeaöl) $C_6H_4\begin{cases}OH\\COH\end{cases}$. Die salicylige Säure ist ein farbloses, an der Luft sehr bald sich röthlich färbendes, öliges Liquidum von angenehm aromatischem Geruch, der einigermaassen an den des Bittermandelöls erinnert. Ihr Geschmack ist brennend, bei — 20° C. wird sie fest, bei 196·5° C. siedet sie. Bei 13·5° C. wurde ihr specifisches Gewicht = 1·173 gefunden. In Wasser ist sie ziemlich schwer löslich, in Alkohol und Aether dagegen löst sie sich in allen Verhältnissen. Ihre Lösungen röthen Lackmus anfänglich, bleichen aber alsdann den Farbstoff. Beim Erhitzen mit Kalihydrat geht sie unter Entwickelung von Wasserstoff in Salicylsäure über. Mit Aetzbaryt erhitzt liefert sie Anisol. Behandelt man sie mit Natriumamalgam, so verwandelt sie sich in Saligenin, ihren Alkohol:

$$\underset{\text{Salicylige Säure}}{C_7H_6O_2} + 2H = \underset{\text{Saligenin}}{C_7H_8O_2}$$

Verbindet sich gleich den Aldehyden mit zweifach schwefligsauren Alkalien und mit Basen zu den salicyligsauren Salzen.

Gleich den Aldehyden vereinigt sich die salicylige Säure mit zweifach schwefligsauren Alkalien zu krystallisirten Verbindungen, von denen besonders die mit saurem schwefligsauren Kalium durch Einleiten von schwefligsaurem Gas in eine Auflösung von salicyligsaurem Kalium leicht zu erhalten ist. Gleich den Säuren aber verbindet sie sich auch mit Basen zu den salicyligsauren Salzen, die nach der von uns angenommenen Formel $C_6H_4\begin{cases}OM.\\COH\end{cases}$ geschrieben werden müssen. Sehr charakteristisch ist das Kupfersalz, welches sich beim Vermischen verdünnter alkoholischer Lösungen von salicyliger Säure und essigsaurem Kupferoxyd in glänzenden grünen Krystallen ausscheidet. Die salicyligsauren Salze sind an der Luft leicht veränderlich, und färben Eisenoxydsalze violettroth.

Behandelt man salicyligsaures Natrium mit Jodmethyl, so erhält man methylsalicylige Säure nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Salicyligsaures Natrium}}{C_6H_4\begin{cases}ONa\\COH\end{cases}} + \underset{\text{Jodmethyl}}{\begin{matrix}CH_3\\J\end{matrix}\Big\}} = \underset{\text{Methylsalicylige Säure}}{C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\COH\end{cases}} + NaJ$$

In analoger Weise giebt salicyligsaures Natrium mit Benzoylchlorid benzosalicylige Säure: $C_6H_4\begin{cases}OC_7H_5O\\COH\end{cases}$.

Alle diese Derivate verhalten sich wie Aldehyde.

Vorkommen, Bildung und Darstellung.

Vorkommen, Bildung und Darstellung. Die salicylige Säure ist im sogenannten Spiräaöl enthalten, einem ätherischen Oele, welches durch Destillation der Blüthen von *Spiraea ulmaria* mit Wasser gewonnen wird. Auch in den Blüthen und dem Kraute von *Spiraea digitata*, *lobata*, *filipendula*, den Blüthen von *Crepis foetida*, sowie in den Larven von *Chrysomela populi* findet sie sich, und kann daraus durch Destillation gewonnen werden. Sie kann aber auch auf mehrfache Weise künstlich dargestellt werden und zwar durch Oxydation des Salicins, Saligenins und Populins; durch Gährung des Salicins und Helicins, sowie bei der Zersetzung dieser letzteren Stoffe mit Säuren und Alkalien. Die einfachste Methode sie darzustellen, besteht darin, Salicin mit doppelt chromsaurem Kalium und Schwefelsäure der Destillation zu unterwerfen; die im Destillate sich abscheidende salicylige Säure wird durch Schütteln mit Aether in Letzterem gelöst, und durch Abdampfen daraus rein erhalten.

Bei der Behandlung mit Salpetersäure, Chlor und Brom liefert auch die salicylige Säure zahlreiche Substitutionsderivate.

2. Oxybenzoësäure. Metaoxybenzoësäure.

Oxybenzoësäure. Metaoxybenzoësäure.

Kleine unansehnliche quadratische Täfelchen, oder rechtwinklige Prismen, in kaltem Wasser und Alkohol wenig, in der Siedhitze in diesen Lösungsmitteln leicht löslich. Die Säure schmilzt bei 200° und sublimirt bei stärkerem Erhitzen grösstentheils unzersetzt, zersetzt sich überhaupt erst bei sehr hoher Temperatur. Mit Baryt erhitzt, zerfällt sie wie die ihr isomere Salicylsäure in Kohlensäure und Phenol. Sie liefert zum Theil krystallisirbare Salze, von welchen nur die mit Alkalimetallen in Wasser leicht löslich sind.

Man erhält die Oxybenzoësäure durch Einleiten von salpetrigsaurem Gase in eine siedende wässerige Lösung von Amidobenzoësäure; beim Kochen von Salpetersäure-Diazobenzoësäure mit Wasser; endlich beim Schmelzen von Metachlor-, Metajod-, Metasulfobenzoësäure und Metakresol mit Kalihydrat.

Die Derivate der Oxybenzoësäure sind jenen der Salicylsäure analog; dies gilt namentlich von den Aethern und Aethersäuren.

3. Paraoxybenzoësäure. Dracylsäure.

Paraoxybenzoësäure. Dracylsäure.

Krystallisirt mit 1 Mol. Krystallwasser in farblosen Prismen, die bei 100° wasserfrei werden und bei 210° schmelzen. Stärker erhitzt sublimirt die Säure unzersetzt. Sie ist in kaltem Wasser wenig löslich, leichter in heissem, löslich in Alkohol und Aether. Mit 1 Atom Metall giebt sie leicht lösliche Salze, mit 2 At. Metall schwer lösliche und unbeständige.

Entsteht beim Einleiten von salpetrigsaurem Gase in eine siedende wässerige Lösung von Paraamidobenzoësäure, und beim Schmelzen von

Anissäure (s. unten), Parajodbenzoësäure, Parakresol, Tyrosin und vielen Harzen mit Kalihydrat.

Von Derivaten der Paraoxybenzoësäure heben wir hervor:

Methylparaoxybenzoësäure. Anissäure.

Methylparaoxybenzoësäure. Anissäure: $C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\COOH\end{cases}$, krystallisirt in farb- und geruchlosen langen Nadeln, ist wenig löslich in kaltem, löslicher in kochendem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Schmilzt bei 175° und sublimirt in höherer Temperatur unzersetzt. Erwärmt man sie mit concentrirter Jodwasserstoffsäure, so spaltet sie sich in Paraoxybenzoësäure und Methyljodid. Auch durch Schmelzen mit Kalihydrat geht sie in Paraoxybenzoësäure über. Bei der Destillation mit kaustischem Baryt zersetzt sie sich in Kohlensäure und Anisol.

Bildung und Darstellung:

Die Anissäure liefert meist gut krystallisirende Salze mit 1 At. Metall, von welchen die mit alkalischer Basis leicht löslich sind. Auch die Methyl- und Aethyläther der Anissäure sind dargestellt.

Die Anissäure ist eines der Oxydationsproducte, welche man durch Einwirkung von Salpetersäure auf das Stearopten (den festen Theil) des Anisöls: des Oeles durch Destillation der Samen von *Pimpinella Anisum* mit Wasser gewonnen, erhält. Auch aus dem Sternanisöl (von *Ilicium anisatum*), dem Fenchelöl (von *Anethum foeniculum*) und Esdragonöl (von *Artemisia Dracunculus*) kann sie bei gleicher Behandlung gewonnen werden. Am besten erhält man sie durch Behandlung des Anisöles mit einem Oxydationsgemisch von chromsaurem Kalium und Schwefelsäure, wobei neben Anissäure Oxalsäure gebildet wird. Man erhält sie ferner durch Oxydation des Parakresolmethyläthers mit Chromsäure, und auf synthetischem Wege durch Erwärmen von Paraoxybenzoësäure, Kali und Methyljodid in zugeschmolzenem Rohre, nach der Gleichung:

durch Synthese.

$$\underset{\text{Paraoxybenzoësäure}}{C_7H_6O_3} + 2\,KHO + 2\,CH_3J = \underset{\text{Anissäure-Methyläther}}{C_7H_4(CH_3)_2O_3} + 2\,KJ + 2\,H_2O$$

Es entsteht demnach bei dieser Reaction der Methyläther der Anissäure, der, mit Kali zersetzt, die freie Säure liefert.

Bei vorsichtig geleiteter Oxydation des Anisöles, oder seines Stearoptens: Anethol, $C_{10}H_{12}O$, sowie der übrigen weiter oben genannten ätherischen Oele erhält man

Anisylige Säure. Methylparaoxybenzaldehyd: $C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\COH\end{cases}$,

Anisylige Säure.

als ein gelbes, aromatisch riechendes Liquidum von brennendem Geschmack, welches an der Luft rasch nachdunkelt. Es siedet bei etwa 248° C., hat ein specif. Gewicht von 1,12, ist in Wasser nur wenig, dagegen leicht in Alkohol und Aether löslich, und verhält sich im Uebrigen wie ein Aldehyd. Durch Oxydation an der Luft und auf anderem Wege geht es in Anissäure über; durch weingeistiges Kali wird es in anissaures Kalium und Anisalkohol (Oxymethylbenzylalkohol) verwandelt.

Als Paraoxybenzoësäurederivat ist ferner aufzufassen:

Tyrosin: $C_9H_{11}NO_3$.

Schneeweisse, seidenglänzende Masse, aus feinen verfilzten Nadeln bestehend, schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in kochendem, unlöslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in Säuren und in Alkalien. Wird beim Erhitzen zersetzt und liefert dabei Phenol. Schmilzt man es mit Kalihydrat, so erhält man Paraoxybenzoësäure, Essigsäure und Ammoniak. Verbindet sich mit Säuren und mit Metalloxyden zu wenig beständigen Verbindungen. Concentrirte Schwefelsäure erzeugt mehrere Sulfonsäuren, welche alle die Eigenschaft besitzen, durch Eisenchlorid schön violett gefärbt zu werden. Tyrosin.

Salpetersäure liefert Nitrotyrosin und Dinitrotyrosin, Brom Dibromtyrosin, krystallisirte Substitutionsderivate; durch längere Einwirkung von Chlor oder Brom geht es in Chlor- oder Bromanil über.

Die Constitution des Tyrosins ist noch nicht mit Sicherheit erforscht, doch ist es wahrscheinlich, dass es als Aethylamidoparaoxybenzoësäure aufzufassen und demgemäss seine rationelle Formel $C_6H_3(NH_2)\begin{cases}OC_2H_5\\COOH\end{cases}$ zu schreiben ist.

Vorkommen, Bildung und Darstellung. Tyrosin ist ein Bestandtheil einiger thierischer Gewebe, so namentlich der Leber und der Bauchspeicheldrüse; es bildet sich stets neben Leucin (S. 210) bei der Behandlung der Eiweisskörper, des Horns, der Wolle mit Schwefelsäure, und mit kaustischen Alkalien, sowie bei der Fäulniss dieser Verbindungen.

Am Reichlichsten erhält man es aus Horn, indem man dieses Gewebe etwa 16 Stunden lang mit mässig verdünnter Schwefelsäure kocht, hierauf mit Kalkmilch neutralisirt, das Filtrat auf die Hälfte eindampft, mit Schwefelsäure ansäuert, abermals filtrirt und das Filtrat mit Bleiweiss zu einem dünnen Brei anrührt. Die Lösung, welche das Tyrosin als Bleisalz enthält, wird mit Schwefelwasserstoff entbleit, und das Filtrat vom Schwefelblei zur Krystallisation verdunstet. Durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser wird es gereinigt.

Säuren von der Formel:
$C_8H_8O_3$.

Es sind fünf derselben mit Sicherheit bekannt: Alpha-, Beta- und Gamma-Kresotinsäure (Oxytoluylsäuren), Oxymethylphenylameisensäure und Phenylglycolsäure (Mandelsäure). Die ersten drei stehen zu der Toluylsäure in derselben Beziehung, wie die Oxybenzoësäure zur Benzoësäure.

Oxytoluylsäuren: $C_6H_3\begin{cases}CH_3\\OH\\COOH\end{cases}$.
(Kresotinsäuren)

Oxytoluylsäuren. Kresotinsäuren.

Die Oxytoluylsäuren erhält man synthetisch bei gleichzeitiger Einwirkung von Natrium und Kohlensäure auf die drei Modificationen des Kresols (S. 460).

1. Alphakresotinsäure. Aus Parakresol. Lange farblose, bei 147 bis 150° schmelzende Nadeln.

2. Betakresotinsäure. Aus Orthokresol. Bei 114° bereits schmelzende Nadeln.

3. Gammakresotinsäure. Aus Metakresol. Bei 168 bis 173° schmelzende Nadeln.

Beim Erhitzen mit Kalk oder Baryt zerfallen die drei Säuren in Kohlensäure und die entsprechenden Kresole; ihre Lösungen werden durch Eisenchlorid violett gefärbt.

Oxymethylphenylameisensäure: $C_6H_4\begin{cases}CH_2OH\\COOH\end{cases}$.

Oxymethylphenylameisensäure.

Diese Säure steht zur Methylphenylameisensäure (Toluylsäure) in derselben Beziehung, wie die Glycolsäure zur Essigsäure. Da es nun drei Toluylsäuren giebt, so müssen auch drei Modificationen der Oxymethylphenylameisensäure darstellbar sein; vorläufig ist nur eine bekannt. Man erhält sie, indem man Paratoluylsäure (S. 494) in der Wärme mit Brom behandelt, und aus der so erhaltenen bromhaltigen Säure, $C_6H_4\begin{cases}CH_2Br\\COOH\end{cases}$, durch Kochen mit Barytwasser das Brom eliminirt und durch Hydroxyl ersetzt. Platte, bei 176° schmelzende Nadeln. In heissem Wasser ziemlich leicht löslich, ebenfalls löslich in Aether.

Phenylglycolsäure.

Phenylglycolsäure. Mandelsäure: $C_6H_5\{CHOHCOOH$.

Man erhält diese Säure aus dem Amygdalin (vgl. w. unten), einem in den bitteren Mandeln enthaltenen Glycoside durch Kochen mit Salzsäure und Extraction des Productes mit Aether; synthetisch aber, und diese Bildungsweise lässt über ihre Structur keinen Zweifel, durch Behandlung einer Mischung von Bittermandelöl und Blausäure mit Salzsäure bei 80 bis 90° nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Bittermandelöl}}{C_7H_6O} + \underset{\text{Blausäure}}{CNH} + 2H_2O = \underset{\text{Mandelsäure}}{C_8H_8O_3} + NH_3$$

Diese Säure ist die zur Alphatoluylsäure zugehörige Oxysäure.

Farblose Krystalle, selten wohl ausgebildet, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Die Lösungen reagiren stark sauer. Die Säure ist leicht schmelzbar und bildet mit 1 At. Metall neutrale Salze, welche sich zum Theil in Wasser und Alkohol lösen.

Beim Erwärmen mit Salpetersäure zerfällt die Mandelsäure in Benzoësäure und Kohlensäure. Beim Kochen mit Braunstein entwickelt sich

ebenfalls reichlich Kohlensäure und Bittermandelöl destillirt über. Auch durch Chlor bei Gegenwart von Wasser wird sie in Benzoësäure und Kohlensäure verwandelt. Erhitzt man Mandelsäure mit concentrirter Bromwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohr, so bildet sich Monobromalphatoluylsäure (Phenylbromessigsäure). Behandelt man die erhaltene bromhaltige Säure mit Natriumamalgam, so erhält man Alphatoluylsäure.

Säuren von der Formel:

$C_9H_{10}O_3$.

Mehr oder weniger genau gekannt sind nicht weniger wie sechs: Oxymesitylensäure, Phloretinsäure, Melilotsäure, Hydroparacumarsäure, Phenylmilchsäure, Tropasäure.

Oxymesitylensäure: $C_6H_2\begin{cases}(CH_3)_2\\OH\\COOH\end{cases}$.

Entsteht beim Erhitzen von mesitylensulfonsaurem Kalium mit Aetzkali auf 240 bis 250°. Farblose, seidenglänzende Nadeln, fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig in kochendem löslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Schmilzt bei 170°. Ihre Lösungen werden durch Eisenchlorid tief blau gefärbt. Beim Erhitzen mit Aetzkali zerfällt sie in Kohlensäure und festes Xylenol (S. 464). Oxymesitylensäure.

Phloretinsäure: $C_6H_2\begin{cases}(CH_3)_2\\OH\\COOH\end{cases}$.

Die Phloretinsäure entsteht beim Kochen von Phloretin (s. w. unten) mit Kali- oder Barythydrat, wobei das Phloretin unter Wasseraufnahme in Phloretinsäure und Phloroglucin zerfällt: Phloretinsäure.

$$\underset{\text{Phloretin}}{C_{15}H_{14}O_5} + H_2O = \underset{\text{Phloretinsäure}}{C_9H_{10}O_3} + \underset{\text{Phloroglucin}}{C_6H_6O_3}$$

Lange farblose Prismen, bei 128 bis 130° schmelzend, leicht in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether löslich, schwieriger in kaltem Wasser. Eisenchlorid färbt ihre Lösungen grün. Beim Erhitzen mit überschüssigem Aetzbaryt zerfällt sie in Kohlensäure und Phlorol. Sie liefert mit 1 At. Metall neutrale, mit 2 At. Metall basische, denen den basischen der Salicylsäure ähnliche Salze.

Melilotsäure (Hydrocumarsäure): $C_6H_4\begin{cases}OH\\CH_2CH_2COOH\end{cases}$.

Ist im Steinklee (*Melilotus officinalis*) und in den Fahamblättern theils frei, theils an Cumarin gebunden enthalten, kann aber auch direct aus Cumarin durch Behandlung mit Natriumamalgam erhalten werden (s. w. unten). Grosse farblose nadelförmige Krystalle, bei 82° schmelzend, in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, in kaltem Wasser aber ebenfalls löslich. Die Lösungen schmecken und reagiren Melilotsäure.

stark sauer und werden durch Eisenchlorid bläulich gefärbt. Beim Erhitzen für sich spaltet sie sich in Wasser und Melilotsäureanhydrid: $C_9H_8O_2$; rhombische, bei 25° schmelzende und bei 272° siedende Krystalle; durch schmelzendes Kalihydrat zerfällt sie unter Wasserstoffentwickelung in Essigsäure und Salicylsäure:

$$\underset{\text{Melilotsäure}}{C_9H_{10}O_3} + 2\,H_2O = \underset{\text{Salicylsäure}}{C_7H_6O_3} + \underset{\text{Essigsäure}}{C_2H_4O_2} + 4\,H$$

Die Salze der Melilotsäure sind meist leicht löslich und krystallisirbar. Beim Erhitzen liefern sie Phenol.

Hydroparacumarsäure: $C_6H_4\begin{cases}OH\\CH_2CH_2COOH\end{cases}$.

Hydroparacumarsäure.

Diese der Melilotsäure im engeren Sinne isomere Säure entsteht bei der Behandlung von Paracumarsäure (vergl. weiter unten) mit Natriumamalgam, kann aber auch aus Amidohydrozimmtsäure erhalten werden, indem man diese durch Behandlung mit salpetriger Säure in die Diazoverbindung überführt, und die letztere mit Wasser kocht. Kleine, monokline, wohlausgebildete Krystalle, bei 125° schmelzend, in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich.

Phenylmilchsäure.

Phenylmilchsäure: $C_6H_5\{CH_2CHOHCOOH$.

Diese Säure entsteht aus der Phenylmonobrommilchsäure: $C_9H_9BrO_3$, die man aus Dibromzimmtsäure: $C_9H_8O_2Br_2$, durch Behandlung mit kochendem Wasser, sowie durch directe Addition von unterbromiger Säure zu Zimmtsäure erhält (vgl. S. 515), bei der Behandlung mit Natriumamalgam:

$$\underset{\text{Phenylmonobrommilchsäure}}{C_9H_9BrO_3} + 2\,H = \underset{\text{Phenylmilchsäure}}{C_9H_{10}O_3} + HBr$$

Weisse, krystallinische Masse, bei 93 bis 94° schmelzend; in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Auf 180° erhitzt, zerfällt sie in Wasser und Zimmtsäure. Rasch noch stärker erhitzt, liefert sie Styrol. Ihre Salze krystallisiren.

Tropasäure (Phenylfleischmilchsäure): $C_6H_5\{CH\begin{cases}CH_2OH\\COOH\end{cases}$.

Tropasäure

Ist ein Spaltungsproduct des Atropins (s. w. unten) beim mehrstündigen Erhitzen dieses Alkaloides mit rauchender Salzsäure auf 120 bis 130°, und bei Einwirkung des Barythydrats, ebenfalls in der Wärme. Kleine, farblose, prismatische Krystalle, bei 117 bis 118° schmelzend, in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Geht bei fortgesetztem Erhitzen mit Salzsäure oder mit Barythydrat, unter Austritt von 1 Mol. Wasser in Atropasäure und Isatropasäure über (vgl. S. 502).

Säuren von der Formel:

$C_{11}H_{14}O_3$.

Vorläufig ist nur eine Säure dieser Formel bekannt, die

Thymotinsäure: $C_6H_2\begin{cases}CH_3\\C_3H_7\\OH\\COOH\end{cases}$.

Entsteht aus dem Thymol (S. 468) bei gleichzeitiger Einwirkung von Natrium und Kohlensäure. Thymotinsäure.

Kleine, farblose, seidenglänzende Kryställchen, unlöslich in kaltem, schwer löslich in kochendem Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Die Säure schmilzt bei 120°, und sublimirt in höherer Temperatur unzersetzt. Ihre Lösungen werden durch Eisenchlorid tiefblau gefärbt. Mit Aetzbaryt erhitzt, zerfällt sie in Kohlensäure und Thymol.

Wasserstoffärmere zweiwerthige Monocarbonsäuren der Formel $C_9H_8O_3$.

Hierher gehören zwei Säuren: Cumarsäure und Paracumarsäure.

Cumarsäure: $C_6H_4\begin{cases}OH\\CHCHCOOH\end{cases}$.

Ist in *Melilotus officinalis* und in den Fahamblättern enthalten, und entsteht beim Kochen des Cumarins mit sehr starker Kalilauge. Farblose, glänzende, bitterschmeckende, nadelförmige Krystalle, bei 195° schmelzend, nicht unzersetzt flüchtig. In kochendem Wasser und Alkohol leicht löslich. Zerfällt beim Schmelzen mit Kalihydrat in Salicylsäure und Essigsäure. Die Lösungen ihrer Alkalisalze zeigen ausgezeichnete Fluorescenz. Cumarsäure.

Cumarsäureanhydrid. Cumarin: $C_9H_6O_2$. Ist im freien Zustande im Waldmeister (*Asperula odorata*), in den Tonkabohnen (den Früchten von *Dipterix odorata*), in den Blüthen von *Melilotus officinalis* (an Melilotsäure gebunden), in *Anthoxantum odoratum*, *Angraecum fragrans*, und in den als Arom bei den Orientalen beliebten Fahamblättern (von einer Orchisart) enthalten. Auf synthetischem Wege lässt sich Cumarin darstellen, indem man Salicylaldehyd-Natrium mit Essigsäureanhydrid erhitzt. Es bildet sich zunächst Acetylsalicylaldehyd, der unter Austritt von 1 Mol. Wasser in Cumarin übergeht: Cumarin.

$$C_6H_4\begin{cases}ONa\\COH\end{cases} + \begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\Big\}O = C_6H_4\begin{cases}OC_2H_3O\\COH\end{cases} + \begin{matrix}C_2H_3O\\Na\end{matrix}\Big\}O$$

Natriumsalicylaldehyd — Essigsäureanhydrid — Acetylsalicylaldehyd — Essigsaures Natrium

$$C_6H_4\begin{cases}OC_2H_3O\\COH\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}O\diagdown\\C_2H_2CO\end{cases} + H_2O$$

Acetylsalicylaldehyd — Cumarin

Am Reichlichsten erhält man Cumarin durch Extraction der Tonkabohnen mit kochendem Alkohol.

Farblose, prismatische Krystalle von stark aromatischem, im verdünnten Zustande an den des Waldmeisters erinnerndem Geruch, bei 67° schmelzend, in kaltem Wasser wenig, in heissem leichter löslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Vorsichtig bis auf 291° erhitzt, lässt es sich unzersetzt sublimiren. Mit concentrirter Kalilauge erwärmt, geht es unter Wasseraufnahme in Cumarsäure über; beim Behandeln seiner wässerigen Lösung mit Natriumamalgam verwandelt es sich in Cumarsäure und Melilotsäure. Lässt man aber Natriumamalgam auf die alkoholische Lösung einwirken, oder ist Cumarin im Ueberschusse vorhanden, so bildet sich Hydrocumarinsäure: $C_{18}H_{18}O_6$, eine zweibasische krystallisirbare Säure, und diese zerfällt beim Erhitzen in Wasser und ihr Anhydrid; Hydrocumarin: $C_{18}H_{14}O_4$, bei 222° schmelzende schwer lösliche Nadeln.

Hydrocumarinsäure und Hydrocumarin.

Erhitzt man Natriumsalicylaldehyd mit Buttersäure- und Valeriansäureanhydrid, so erhält man dem Cumarin homologe Verbindungen:

Buttersäure- und Valeriansäure-Cumarin.

Buttersäure-Cumarin: $C_{11}H_{10}O_2$, bei 70° schmelzende, bei 296° siedende Krystalle.

Valeriansäure-Cumarin: $C_{12}H_{12}O_2$. Prismen; Schmelzpunkt 54°, Siedepunkt 301°.

Paracumarsäure: $C_6H_4\begin{cases}OH\\CHCHCOOH\end{cases}$,

Paracumarsäure.

entsteht aus der Aloë durch Kochen der wässerigen Lösung derselben mit verdünnter Schwefelsäure. Glänzende, farblose Nadeln, bei 179° schmelzend, wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in kochendem, löslich in Alkohol und Aether. Liefert mit Kalihydrat verschmolzen, Paraoxybenzoësäure und geht durch Wasserstoff *in statu nascendi* in Hydroparacumarsäure über. Beim Kochen mit rauchender Salpetersäure giebt sie Pikrinsäure.

3. Dreiwerthige Monocarbonsäuren.

Säuren von der Formel:

$C_7H_6O_4$.

sind zwei gekannt: Oxysalicylsäure und Protocatechusäure. Sie können als Dioxybenzoësäuren bezeichnet werden.

Dioxybenzoësäuren: $C_6H_3\begin{cases}(OH)_2\\COOH\end{cases}$.

1. **Oxysalicylsäure**, bildet sich bei der Einwirkung von Kalihydrat auf Monojodsalicylsäure. Glänzende, in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Nadeln. Die Säure schmilzt bei 183° und zerfällt, stärker erhitzt, in Kohlensäure und ein Gemenge von Brenzkatechin und Hydrochinon. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid tief königsblau gefärbt. Ihre Salze sind sehr unbeständig. Oxysalicylsäure.

2. **Protocatechusäure.** Diese Säure entsteht auf sehr mannigfaltige Weise: bei der Einwirkung von schmelzendem Aetzkali auf Jodparaoxybenzoësäure, Bromanissäure, Sulfanissäure, Para- und Orthokresolsulfonsäure, Sulfoxybenzoësäure und Disulfobenzoësäure, Piperinsäure und sehr viele Harze (meist neben Paraoxybenzoësäure); endlich beim Erhitzen von Piperonylsäure mit Salzsäure unter starkem Drucke. Protocatechusäure.

Krystallisirt mit 1 Mol. Krystallwasser in garbenförmig gestellten Nadeln und Blättchen, ist wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem, in Alkohol und Aether. Bei 100° verliert sie ihr Krystallwasser, schmilzt bei 199° und zersetzt sich bei noch höherer Temperatur in Kohlensäure und Brenzkatechin. Sie reducirt die Salze der edlen Metalle; ihre Lösung wird durch Eisenchlorid tief blaugrün, auf nachherigen Zusatz von sehr verdünnter Sodalösung schön blau, auf Zusatz von mehr, dunkelroth gefärbt. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure liefert die Protocatechusäure ein Gemenge von Brenzkatechin und Hydrochinon. Brom verwandelt sie in Monobromprotocatechusäure: $C_7H_5BrO_4$, feine rhombische Nadeln. Der Wasserstoff ihrer Hydroxyle kann durch Alkoholradicale vertreten werden. Der

Aldehyd der Protocatechusäure: $C_7H_6O_3$, entsteht bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Piperonal (s. w. unten), wobei Dichlorpiperonal: $C_8H_4Cl_2O_3$, entsteht; dieses, mit Wasser gekocht, liefert den Aldehyd: $C_8H_4Cl_2O_3 + 2H_2O = C_7H_6O_3 + 2HCl + CO_2$. Auch durch Erhitzen von Piperonal mit verdünnter Salzsäure auf 200° wird er erhalten. Glänzende, bei 150° schmelzende Krystalle, in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Die wässerige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid rein grün, auf Zusatz von Soda geht das Grün in Blau, dann in Roth über. Geht durch schmelzendes Kali in Protocatechusäure über und verhält sich überhaupt wie ein Aldehyd. Aldehyd der Protocatechusäure.

Säuren von der Formel:

$C_8H_8O_4$.

Es ist vorläufig nur eine hierher gehörige Säure bekannt, die

Orsellinsäure: $C_6H_2\begin{cases}CH_3\\(OH)_2\\COOH\end{cases}$.

Bildet sich beim Kochen des Erythrins: des zweifach Orsellinsäure- Orsellinsäure.

Erythritäthers mit Barytwasser, und beim Erhitzen einer neutralen Lösung von Lecanorsäure in Kalkwasser. Farblose, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Prismen. Schmilzt bei 176° und zerfällt dabei in Kohlensäure und Orcin. An ammoniakhaltiger Luft färbt sie sich tief roth und wird durch Chlorkalk vorübergehend violett. Durch Eisenchlorid werden ihre Lösungen purpurviolett gefärbt. Liefert wohlcharakterisirte Salze.

Erythrin. Erythrin. Zweifach Orsellinsäure-Erythritäther: $C_{20}H_{22}O_{10}$ $= \left.\begin{matrix} C_4H_6^{IV} \\ (C_8H_7O_3)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$. Ist in verschiedenen zur Orseillefabrikation dienenden Flechten, namentlich *Roccella fusiformis*, enthalten, und kann daraus durch Kalkmilch ausgezogen werden. Krystallisirt mit $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser in feinen kugelig aggregirten Kryställchen, ist in kaltem Wasser nahezu unlöslich, in heissem Wasser wenig löslich, leicht in Alkohol. Bei längerem Kochen mit Alkohol oder mit Wasser, noch schneller aber beim Kochen mit Barythydrat zerfällt es in Orsellinsäure und einfach Orsellinsäure-Erythritäther (Pikroerythrin): $C_{12}H_{16}O_7$ $+ H_2O$, farblose, bitter schmeckende, in Wasser und Alkohol lösliche Krystalle. Wird das Kochen mit Barytwasser fortgesetzt, so entstehen Kohlensäure und Orcin, die Zersetzungsproducte der Orsellinsäure, und Erythrit.

Säuren von der Formel:

$C_9H_{10}O_4$.

sind vier bekannt: Veratrumsäure, Everninsäure, Umbellsäure und Hydrokaffeesäure. Ihre nähere Constitution ist nicht ermittelt, nur weiss man, dass sie ausser dem der Carboxylgruppe angehörigen Wasserreste noch zwei weitere enthalten.

Veratrumsäure. 1. **Veratrumsäure.** Ist in dem Samen von *Veratrum sabadilla* enthalten, und wird daraus durch Extraction der Samen mit schwefelsäurehaltigem Alkohol, Versetzen des Auszugs mit Kalkmilch, und Fällung der Lösung des Kalksalzes mit Salzsäure gewonnen. Farblose, in kaltem Wasser schwer, in heissem und in Alkohol leichter lösliche Prismen. Zerfällt mit überschüssigem Baryt erhitzt in Kohlensäure und Veratrol (S. 465).

Everninsäure. 2. **Everninsäure.** In einer *Evernia Prunastri* genannten Flechte kommt eine in kleinen prismatischen Krystallen krystallisirende Säure, Evernsäure: $C_{17}H_{16}O_7$, vor, welche sich beim Kochen mit Alkalien in Orsellinsäure und Everninsäure spaltet. Die Everninsäure krystallisirt in der Benzoësäure sehr ähnlichen feinen Krystallen, die in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind. Schmilzt bei 157°. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt.

3. **Umbellsäure.** Entsteht bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkalische Lösung von Umbelliferon (s. unten). Farblose körnige Krystalle, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Schmilzt schon unter 128° unter partieller Zersetzung. Ihre Lösungen werden durch Eisenchlorid grün gefärbt, reduciren alkalische Kupfer- und Silberlösungen, und zersetzen sich bei Gegenwart von Alkalien von selbst an der Luft. Mit Aetzkali verschmolzen liefert sie Resorcin. Umbellsäure.

4. **Hydrokaffeesäure.** Bildet sich bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine heisse Lösung von Kaffeesäure. Farblose, rhombische Krystalle, in Wasser leicht löslich; die Lösungen verhalten sich gegen alkalische Kupfer- und Silberlösungen, und bei Gegenwart von Alkali beim Stehen an der Luft wie jene der Umbellsäure. Eisenchlorid färbt sie intensiv grün, auf Zusatz von Soda aber dunkelroth. Hydrokaffeesäure.

Wasserstoffärmere Säuren der allgemeinen Formel:
$C_nH_{2n-10}O_4$.

Hierher zählen drei Säuren: Kaffeesäure, Ferulasäure und Eugetinsäure. Die beiden letzteren sind nur sehr wenig studirt und die nähere Constitution von allen dreien unbekannt. Man betrachtet sie als dreiwerthige Monocarbonsäuren.

1. **Kaffeesäure**: $C_9H_8O_4$. Entsteht neben Zucker beim Kochen der Kaffeegerbsäure oder des Kaffeeextractes mit Alkalien, und wird aus der alkalischen Lösung durch Mineralsäuren ausgefällt. Gelbliche Krystalle des monoklinen Systemes, von den Löslichkeitsverhältnissen der meisten aromatischen Säuren. Ihre Lösungen reduciren Silber-, aber nicht Kupfersalze, und färben sich mit Eisenchlorid graugrün, nach Zusatz von Soda dunkelroth. Beim Schmelzen mit Aetzkali zerfällt sie in Protocatechusäure und Essigsäure; bei der trockenen Destillation liefert sie Brenzkatechin; Natriumamalgam führt sie in Hydrokaffeesäure über. Sie steht zur Protocatechusäure, wie es scheint, in derselben Beziehung, wie die Zimmtsäure zur Benzoësäure. Kaffeesäure.

2. **Ferulasäure**: $C_{10}H_{10}O_4$. Im Schleimharze: *Asa fötida*, enthalten, daraus durch Alkohol ausgezogen und aus dem Bleisalze durch Zerlegung mit Schwefelsäure abgeschieden, vierseitige Nadeln, bei 153 bis 154° schmelzend, in höherer Temperatur sich zersetzend. Löslich in heissem Wasser und in Alkohol. Liefert mit Kali geschmolzen Protocatechusäure und Essigsäure. Ferulasäure.

3. **Eugetinsäure**: $C_{11}H_{12}O_4$. Entsteht bei gleichzeitiger Einwirkung von Natrium und Kohlensäure auf Eugenol: $C_{10}H_{12}O_2$, den sauerstoffhaltigen Bestandtheil des Nelkenöles (aus den Blüthenknospen von *Caryophyllus aromaticus*) und auch in anderen ätherischen Oelen ent- Eugetinsäure.

halten, eine nach Gewürznelken riechende, ölige, bei 253° siedende Flüssigkeit darstellend, welche als ein zweiwerthiges Phenol zu betrachten ist.

Die Eugetinsäure stellt dünne farblose Prismen dar, schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Schmilzt bei 124° und spaltet sich bei stärkerem Erhitzen in Kohlensäure und Eugenol. Ihre Lösungen werden durch Eisenchlorid tief blau gefärbt.

4. Vierwerthige Monocarbonsäuren.

In der aromatischen Reihe ist eine einzige derartige Säure bekannt, die

Gallussäure: $C_7H_6O_5 = C_6H_2\begin{cases}(OH)_3\\COOH\end{cases}$.

Gallussäure. Diese Säure ist in geringer Menge in den Galläpfeln, in den Mangokörnern (*Mangifera indica*), in den Blättern der Bärentraube (*Arbutus uva ursi*), in den Früchten der *Caesalpinia coriaria*), im Sumach, in der Granatwurzelrinde, im Thee und mehreren Handelsgerbstoffen (Divi-Divi u. s. w.) nachgewiesen. Sie entsteht aus der Eichengerbsäure beim Kochen mit verdünnten Säuren und mit Alkalien, und bei der Selbstzersetzung ihrer Lösungen. Synthetisch bildet sie sich wahrscheinlich beim Erhitzen von Dijodsalicylsäure mit kohlensaurem Kalium auf 140 bis 150°, und bei dem Verdunsten einer alkalischen Lösung von Monobromprotocatechusäure.

Farblose, seidenglänzende Nadeln, bei 100° 1 Mol. Krystallwasser verlierend; wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich, leicht löslich in Alkohol und in Aether. Die Lösungen schmecken herbe adstringirend, und reagiren schwach sauer. Schmilzt bei etwa 200° und zersetzt sich bei wenig höherer Temperatur in Kohlensäure und Pyrogallol (vgl. S. 450). Die wässerige Lösung reducirt aus Gold- und Silberlösungen die Metalle (daher ihre Anwendung in der Photographie) und giebt mit Eisenchlorid einen blauschwarzen Niederschlag.

Mit 1, 2, 3 und auch mit 4 At. Metall bildet die Gallussäure wenig beständige Salze. Bei überschüssig vorhandener alkalischer Basis ziehen die gallussauren Salze rasch Sauerstoff an der Luft an und färben sich gelb, grün, blau und endlich braun. Auch Aether der Gallussäure sind dargestellt. Dieselben sind krystallisirbar, in Wasser löslich, reduciren Silbersalze, und werden in ihrer Lösung durch Eisenoxydsalze blau gefärbt. Die nicht dem Carboxyl angehörigen Hydroxylwasserstoffe der Gallussäure können bei der Einwirkung von Acetylchlorid durch Acetyl ersetzt werden. Die Verbindung: $C_7H_3(C_2H_3O)_3O_5$, ist krystallisirbar. Durch Einwirkung von Brom entstehen Monobrom- und Dibromgallussäure: $C_7H_5BrO_5$ und $C_7H_4Br_2O_5$. Phosphoroxychlorid liefert einen der Gerbsäure ähnlichen Körper, der sich beim Kochen mit Salzsäure in Gallussäure zurückverwandelt.

Rufigallussäure: $C_7H_4O_4 + H_2O$, bildet sich bei vorsichtigem Erwärmen der Gallussäure mit concentrirter Schwefelsäure auf 140°, und scheidet sich beim Verdünnen mit Wasser in rothbraunen körnigen Krystallen ab. Kleine glänzende Krystalle, bei 120° das Krystallwasser verlierend, in höherer Temperatur unzersetzt sublimirend. Löslich in Alkohol und Aether, wenig in Wasser. In Alkalien mit rother Farbe löslich; mit Barytwasser wird sie ohne sich zu lösen blau. Färbt mit Thonerdesalzen gebeizte Zeuge schön roth. Mit Kali geschmolzen, liefert sie Kohlensäure und Oxychinon: $C_6H_4O_3$, einen in strohgelben Nadeln krystallisirenden Körper. Rufigallussäure.

Ellagsäure: $C_{14}H_6O_8$, scheidet sich zuweilen aus einem der Luft längere Zeit ausgesetzten Galläpfelauszuge als gelbes Pulver ab, ist der durch Gährung aus Galläpfeln erhaltenen rohen Gallussäure stets beigemengt, entsteht aus Gallussäure durch Oxydation mittelst Arsensäure, $2(C_7H_6O_5) + O = C_{14}H_6O_8 + 3H_2O$, und ist ein Hauptbestandtheil der unter dem Namen Bezoare bekannten Darmconcretionen einer persischen Ziegenart. Blassgelbes, aus mikroskopischen Kryställchen bestehendes, geschmackloses Pulver, in Wasser und Alkohol nur sehr wenig, in Alkalien leicht mit intensiv gelber Farbe löslich. Auch in Schwefelsäure ohne Zersetzung löslich. Enthält krystallisirt 1 Mol. Krystallwasser, welches sie bei 100° verliert, und wird, stärker erhitzt, zersetzt. Die alkalischen Lösungen färben sich unter Oxydation allmählich blutroth. Eisenchlorid färbt ihre Lösungen dunkelblau. Als Ellagsäure.

5. Fünfwerthige Monocarbonsäure

betrachtet man die

Chinasäure: $C_7H_{12}O_6 = C_6H_7(OH)_4COOH$.

Diese Säure kommt hauptsächlich in den Chinarinden vor, ausserdem aber auch im Heidelbeerkraute, in den Kaffeebohnen, in *Gallium Mollugo* und wohl auch in geringer Menge in anderen Pflanzen. Wird als Nebenproduct bei der Darstellung des Chinins gewonnen. Krystallisirt in farblosen rhombischen Prismen, die bei 162° schmelzen, und bei stärkerem Erhitzen in Hydrochinon, Brenzkatechin, Phenol, Benzoësäure und andere Producte zersetzt werden. Durch oxydirende Agentien geht sie in Chinon über, mit concentrirter Jodwasserstoffsäure behandelt, liefert sie Benzoësäure, mit Aetzkali verschmolzen Protocatechusäure. Sie ist nach diesen Umsetzungen wahrscheinlich als ein Benzolderivat zu betrachten, in welchem ein Benzolring enthalten ist, in dem die doppelte Bindung der Kohlenstoffatome in die einfache übergegangen ist. Die Chinasäure liefert krystallisirbare Salze. Das Kalksalz ist in den Chinarinden enthalten, und krystallisirt in leicht löslichen grossen rhombischen Krystallen mit 10 Mol. Krystallwasser. Chinasäure.

b. Aromatische Dicarbonsäuren.

Säuren von der Formel:

$$C_8H_6O_4 = C_6H_4\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}.$$

Dieser Formel entsprechen drei Säuren: Phtalsäure, Terephtalsäure und Isophtalsäure.

1. Phtalsäure (Orthophtalsäure).

Phtalsäure. Die Phtalsäure bildet sich bei der Behandlung des Naphtalins mit verschiedenen oxydirenden Agentien, sowie beim Kochen des Alizarins und Purpurins (s. Krappfarbstoffe) mit Salpetersäure; entsteht aber auch bei der Oxydation des Benzols und der Benzoësäure mit Braunstein und Schwefelsäure. Weisse Blättchen oder Tafeln, wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem und in Alkohol und Aether. Schmilzt bei 182⁰ und zerfällt dann in Wasser und Phtalsäureanhydrid: $C_8H_4O_3$, lange seideglänzende Nadeln, die bei 128⁰ schmelzen und in höherer Temperatur sublimiren. Beim Kochen mit Wasser geht das Anhydrid wieder in Phtalsäure über. Bei mässigem Erhitzen mit Kalk zerfällt sie in Benzoësäure und Kohlensäure. Bei der Destillation mit überschüssigem Kalk oder Baryt liefert sie Benzol und Kohlensäure.

Wenn man die Dämpfe der Phtalsäure über erhitzten Zinkstaub leitet, so erhält man Bittermandelöl. Auch wenn man ein Gemenge von phtalsaurem und ameisensaurem Kalk erhitzt, erhält man Bittermandelöl neben Benzol. Die Phtalsäure ist eine zweibasische Säure und liefert mit 2 At. Metall neutrale, mit 1 At. Metall saure, zum Theil krystallisirbare und lösliche Salze. Auch Aether der Phtalsäure sind dargestellt.

Ausserdem kennt man mehrere Substitutionsderivate, namentlich auch eine Nitrophtalsäure, und gechlorte und gebromte Phtalsäuren.

Hydrophtalsäure. Hydrophtalsäure: $C_8H_8O_4$. Entsteht durch längere Einwirkung von Wasserstoff *in statu nascendi* auf eine Lösung von Phtalsäure in Natriumcarbonat, und ist als ein sogenanntes aromatisches Additionsproduct zu betrachten, in welchem die doppelte Bindung der Kohlenstoffatome des Benzolrings in die einfache übergegangen ist. In heissem Wasser und Alkohol leicht lösliche, tafelförmige Krystalle, erst über 200⁰ unter Abgabe von Wasser schmelzend, und dabei in Phtalsäureanhydrid übergehend. Zersetzt sich beim Erhitzen mit Natronkalk in Benzol, Kohlensäure und Wasserstoff. Liefert mit Phosphorchlorid Benzoylchlorid, während die Phtalsäure bei gleicher Behandlung Phtalsäurechlorid giebt. Wird durch Chromsäure zu Benzoësäure oxydirt.

Tetrahydrophtalsäure. Tetrahydrophtalsäure: $C_8H_{10}O_4$. Das Anhydrid dieser Säure bildet sich bei der trockenen Destillation der Hydropyromellithsäure; es

geht beim Kochen mit Wasser in die Säure über. Leicht lösliche Krystallblätter, die bei 96° schmelzen, und dabei in Wasser und ihr Anhydrid zerfallen. Brom verwandelt sie in Brommalophtalsäure: $C_8H_{10}Br(OH)O_4$, welche harte Krystalle darstellt, und beim Erhitzen mit Barytwasser in Tartrophtalsäure: $C_8H_{10}(OH)_2O_4$, ebenfalls eine krystallisirbare Säure, übergeht.

Hexahydrophtalsäure. Hexahydrophtalsäure: $C_8H_{12}O_4$. Wird durch Erhitzen von Tetrahydrophtalsäure mit concentrirter Jodwasserstoffsäure auf 230° erhalten. Undeutliche, kleine, harte Krystalle, bei 203 bis 205° schmelzend. Ziemlich schwer löslich in Wasser. Zweibasisch, noch wenig studirt.

Aldehyd der Phtalsäure. Aldehyd der Phtalsäure: $C_6H_4\begin{cases}COH\\COH\end{cases}$, erhält man, indem man Phtalsäurechlorid, dargestellt durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Phtalsäure, in Eisessig löst und Magnesium einträgt. Man neutralisirt und schüttelt mit Aether, welcher den Aldehyd aufnimmt. Krystallinisch erstarrendes Oel, mit Wasserdämpfen flüchtig.

2. Terephtalsäure (Paraphtalsäure).

Terephtalsäure. Diese Säure wurde zuerst bei der Oxydation des Terpentinöls durch Salpetersäure erhalten. Sie ist aber ein Oxydationsproduct zahlreicher, aromatischer, der sogenannten *Parareihe* angehöriger Kohlenwasserstoffe, sowie des Cuminols und der Cuminsäure bei der Oxydation mit saurem chromsaurem Kalium und Schwefelsäure. Weisses Pulver, oder papierähnliche, seideglänzende Masse. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, löslich in concentrirter Schwefelsäure, auf Zusatz von Wasser unzersetzt daraus abscheidbar. Sublimirt beim Erhitzen unzersetzt, ohne ein Anhydrid zu bilden. Bei der Destillation über Aetzbaryt zerfällt sie ebenfalls in Kohlensäure und Benzol. Die Salze der Terephtalsäure sind schwierig darstellbar, nur jene mit Alkalimetallen in Wasser löslich.

Von Derivaten kennt man das Chlorid, das Amid und Nitroterephtalsäure, welche bei der Behandlung mit Schwefelammonium in Amidoterephtalsäure übergeführt wird.

Hydroterephtalsäure. Hydroterephtalsäure: $C_8H_8O_4$, entsteht bei der Einwirkung von Wasserstoff *in statu nascendi* auf Terephtalsäure in stark alkalischer Lösung. Weisses, der Terephtalsäure sehr ähnliches Pulver.

3. Isophtalsäure (Metaphtalsäure).

Isophtalsäure. Wird durch Oxydation von Metaxylol oder von Metatoluylsäure durch chromsaures Kalium und Schwefelsäure; beim Schmelzen eines Gemenges von metabrom- oder metabenzoësulfonsauren Kalium mit ameisensaurem Natrium; endlich beim Erhitzen von Hydromellithsäure und Hydroprehnitsäure erhalten. Lange feine Nadeln, in kaltem Wasser fast gar nicht, in heissem schwer löslich, in Alkohol leichter löslich. Schmilzt erst über 300°, und lässt sich ohne Zersetzung sublimiren. Unterscheidet sich von den beiden isomeren Säuren auch durch die Krystallform und die Löslichkeitsverhältnisse ihrer Salze

Säuren von der Formel:

$$C_9H_8O_4 = C_6H_3\begin{cases}CH_3\\COOH\\COOH\end{cases}$$

Hierher gehören: Uvitinsäure, Xylidinsäure und Isuvitinsäure.

Uvitinsäure.

1. **Uvitinsäure.** Entsteht neben Mesitylensäure bei längerem Kochen des Mesitylens mit verdünnter Salpetersäure (S. 466), und beim Kochen von Brenztraubensäure (S. 340) mit Barythydrat. Scheidet sich aus siedendem Wasser in feinen Nadeln, aus Alkohol in weniger gut ausgebildeten Krystallgruppen aus. Aus der alkoholischen Lösung wird sie durch kaltes Wasser abgeschieden. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 287°. Durch Chromsäure wird sie in Trimesinsäure verwandelt, und spaltet sich beim Erhitzen mit überschüssigem Kalk in Kohlensäure und Toluol. Ihre Salze sind zum Theil krystallisirbar und in Wasser leicht löslich.

Xylidinsäure.

2. **Xylidinsäure.** Entsteht aus Pseudocumol, Xylylsäure und Paraxylylsäure bei längerem Kochen mit verdünnter Salpetersäure. Undeutliche, farblose Krystalle, bei 280 bis 283° schmelzend, nahezu unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in siedendem, leichter in Alkohol.

Isuvitinsäure.

3. **Isuvitinsäure.** Ist eines der Producte, welche bei der Behandlung von Gummigutt mit schmelzendem Aetzkali auftreten. Sie bildet dicke, kurze, säulenförmige Krystalle des rhombischen Systems. Ihre Löslichkeitsverhältnisse sind die gewöhnlichen der aromatischen Säuren. Die Säure schmilzt bei etwa 160°. Ihre Salze sind wenig untersucht. Neben Isuvitinsäure wird beim Schmelzen von Gummigutt mit Kali auch Brenzweinsäure gebildet.

Säuren von der Formel:

$$C_{10}H_{10}O_4.$$

Es ist nur eine Säure dieser Formel bekannt, die

Cumidinsäure: $C_6H_2\begin{cases}(CH_3)_2\\(COOH)_2\end{cases}$.

Cumidinsäure.

Entsteht aus dem Durol und der Durylsäure bei längerem Kochen mit verdünnter Salpetersäure. Lange durchsichtige Prismen, in hoher Temperatur in Tafeln sublimirend, ohne vorher zu schmelzen; in kaltem und heissem Wasser fast unlöslich, löslich in kochendem Alkohol. Noch wenig studirt.

c. Aromatische Tricarbonsäuren.

Säuren von der Formel:

$$C_9H_6O_6 = C_6H_3\begin{cases}COOH\\COOH\\COOH\end{cases}$$

Hierher gehören: Trimesinsäure, Hemimellithsäure und Trimellithsäure.

1. **Trimesinsäure.** Wird durch Oxydation der Mesitylensäure und Uvitinsäure mit chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure erhalten; entsteht aber ausserdem neben anderen Producten beim Erhitzen der Hydro- und Isohydromellithsäure mit concentrirter Schwefelsäure. Kurze, farblose Prismen, in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser, in Alkohol und Aether leicht löslich. Schmilzt über 300⁰ und sublimirt unzersetzt. Spaltet sich beim Erhitzen mit überschüssigem Kalk in Kohlensäure und Benzol. Die Salze sind zum Theil krystallisirbar. Der Aethyläther: $C_6H_3(COOC_2H_5)_3$, krystallisirt in langen, seidenglänzenden, bei 129⁰ schmelzenden Prismen. Trimesinsäure

2. **Hemimellithsäure.** Bildet sich neben Phtalsäureanhydrid beim Erhitzen von Hydromellophansäure mit concentrirter Schwefelsäure. Farblose Nadeln, in Wasser ziemlich schwer löslich; wird aus der concentrirten wässerigen Lösung durch Salzsäure ausgefällt, schmilzt bereits bei 185⁰ und liefert, stärker erhitzt, Phtalsäureanhydrid und Benzoësäure. Hemimellithsäure.

3. **Trimellithsäure.** Bildet sich neben Isophtalsäure und Pyromellithsäureanhydrid beim Erhitzen der Hydropyromellithsäure mit concentrirter Schwefelsäure. Undeutliche, warzige Krystalldrusen, bei 216⁰ schmelzend. In Wasser und Aether ziemlich leicht löslich. Trimellithsäure.

d. Aromatische Tetracarbonsäure.

Säuren von der Formel:

$$C_{10}H_6O_8 = C_6H_2\{(COOH)_4.$$

Hierher gehören: Pyromellithsäure, Prehnitsäure und Mellophansäure.

1. **Pyromellithsäure.** Entsteht bei vorsichtiger Destillation der Mellithsäure, und beim Erhitzen von mellithsaurem Natrium mit concentrirter Schwefelsäure. Krystallisirt aus Wasser mit 2 Mol. Krystallwasser in farblosen Prismen. Löslich in heissem Wasser und in Alkohol, schmilzt bei 264⁰, und verwandelt sich bei der Destillation in Pyromellithsäure- Pyromellithsäure.

anhydrid, $C_{10}H_2O_6$, grosse, bei 286° schmelzende Krystalle. Lässt man auf eine wässerige Lösung von pyromellithsaurem Ammonium Natriumamalgam einwirken, so bildet sich das Additionsproduct

Hydropyromellithsäure. Hydropyromellithsäure: $C_{10}H_{10}O_8$. Farbloser, allmählich krystallinisch erstarrender Syrup, sehr leicht löslich in Wasser; verwandelt sich beim Erhitzen in Tetrahydrophtalsäureanhydrid, und liefert beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure, Kohlensäure, Pyromellithsäureanhydrid, Trimellithsäure und Isophtalsäure.

Prehnitsäure. 2. **Prehnitsäure.** Bildet sich neben Kohlensäure, Trimesinsäure und Mellophansäure, beim Erhitzen von Hydro- und Isohydromellithsäure mit concentrirter Schwefelsäure. Krystallisirt in grossen unvollkommen ausgebildeten Prismen, welche dem Minerale *Prehnit* gleichen (daher der Name); enthält aus Wasser krystallisirt 2 Mol. Krystallwasser, welche sie beim Erhitzen verliert. Schmilzt über 237° unter Bildung des Anhydrides, und ist in Wasser leicht löslich. Geht durch Wasserstoff *in statu nascendi* in das Additionsproduct

Hydroprehnitsäure. Hydroprehnitsäure: $C_{10}H_{10}O_8$, über. Giebt beim Erhitzen mit Schwefelsäure Prehnitsäure, Isophtalsäure und Kohlensäure.

Mellophansäure. 3. **Mellophansäure**, entsteht auf dieselbe Weise wie die vorige Säure und neben dieser. Kleine undeutliche zu Krusten vereinigte Krystalle, in Wasser ebenfalls leicht löslich. Schmilzt beim Erhitzen über 215° unter Anhydridbildung, giebt mit Natriumamalgam Hydromellophansäure und unterscheidet sich von der vorigen Säure durch die grössere Löslichkeit ihres Barytsalzes und dadurch, dass ihre Hydrosäure mit Schwefelsäure erwärmt, Hemimellithsäure und Phtalsäure liefert.

e. Benzolhexacarbonsäure (Mellithsäure).

$$C_{12}H_6O_{12} = C_6\{(COOH)_6 =$$

COOH
COOH | | COOH
COOH | | COOH
COOH

Mellithsäure. Diese Säure findet sich als Thonerdesalz in einem in Braunkohlenlagern vorkommenden seltenen Minerale: Honigstein (daher auch die Bezeichnung Honigsteinsäure) und wird daraus erhalten, indem man es mit kohlensaurem Ammoniak auskocht, das so gewonnene mellithsaure Ammonium durch Fällung mit Silberlösung in das Silbersalz verwandelt, und dieses durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Feine seideglänzende, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln, beim Erhitzen schmelzend und dann in Kohlensäure, Wasser und Pyromellithsäureanhydrid zerfallend. Beim Erhitzen mit überschüssigem Kalk liefert sie Kohlensäure und

Benzol: $C_6 \| (COOH)_6 = C_6H_6 + 6\,CO_2$. Sehr beständige Säure, welche durch Schwefelsäure, Salpetersäure, Jodwasserstoffsäure selbst in der Hitze nicht zersetzt wird. Von den Salzen der Mellithsäure krystallisirt

Mellithsaures Ammonium: $C_6\{(COONH_4)_6 + 9\,H_2O$, in grossen, farblosen, rhombischen Krystallen; mellithsaure Thonerde (der Honigstein): $C_{12}Al_2'''O_{12} + 18\,H_2O$, in dunkelgelben, durchsichtigen Quadratoctaëdern; das Calcium-, Baryum- und Silbersalz sind krystallinische farblose Niederschläge. Auch der Methyl- und Aethyläther der Mellithsäure, beide krystallisirbar, sind dargestellt. Honigstein.

Wird mellithsaures Ammonium auf 160° erhitzt, so zerfällt es in Wasser, Ammoniak und zwei neue Amidoverbindungen: Paramid und das Ammoniumsalz der Euchronsäure.

Paramid (Mellimid): $C_{12}H_3N_3O_6$. Weisse, amorphe, in Wasser und Alkohol unlösliche Masse. Verwandelt sich beim Erhitzen auf 200° in saures mellithsaures Ammonium. Paramid.

Euchronsäure: $C_{12}H_4N_2O_8$. Aus ihrem auf obige Weise gebildeten Ammoniumsalze durch Salzsäure abgeschieden, farblose, kurze Prismen, wenig löslich in kaltem Wasser. Erhitzt man die Säure mit Wasser auf 200°, so entsteht auch hier saures mellithsaures Ammonium; durch Wasserstoff *in statu nascendi* wird sie in Euchron, einen tiefblauen Körper übergeführt, der sich in Alkalien mit tiefpurpurrother Farbe auflöst. Der Luft bei gelinder Wärme ausgesetzt, geht das Euchron wieder in farblose Euchronsäure über. Euchronsäure.

Die Structur des Mellimides und der Euchronsäure kann in nachstehender Weise gedeutet werden:

$$C_6\left\{\begin{matrix} \begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NH \\ \begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NH \\ \begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NH \end{matrix}\right. \qquad C_6\left\{\begin{matrix} \begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NH \\ \begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NH \\ COOH \\ COOH \end{matrix}\right.$$

Mellimid — Euchronsäure

Hydromellithsäure: $C_{12}H_{12}O_{12} = C_6H_6\{(COOH)_6$. Dieses Additionsproduct entsteht bei Einwirkung von Natriumamalgam auf Mellithsäure, namentlich leicht bei Gegenwart von Ammoniak. Zu undeutlichen Krystallen erstarrender Syrup, leicht löslich in Wasser. Geht beim Aufbewahren langsam, rasch beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 180° in Isohydromellithsäure über, die wohlausgebildete vierseitige prismatische Krystalle darstellt, in Wasser leicht löslich ist und aus der wässerigen Lösung durch Salzsäure gefällt wird. Beim Erwärmen der Hydromellithsäure mit concentrirter Schwefelsäure entsteht unter Umständen eine dritte isomere Säure: Mesohydromellithsäure, voluminöse, in kaltem Wasser schwer lösliche, farblose Nadeln. Worauf diese Isomerien beruhen, ist unaufgeklärt und lassen sich dieselben auch aus der Theorie vorläufig nicht erklären. Hydromellithsäure. Isohydromellithsäure. Mesohydromellithsäure.

Bei dem Uebergange der Mellithsäure in die Hydromellithsäuren geht die doppelte Bindung der Kohlenstoffatome des Benzolringes vollkommen in die einfache über, wie diese nachstehende schematische Darstellungen veranschaulichen:

```
          COOH                         H   COOH
   HOOC/\COOH                  HOOC\      /H
   HOOC| |COOH                    H>|    |<COOH
        \/                     HOOC\|    |/H
        COOH                      H>      <COOH
     Mellithsäure                  HOOC   H
```

Wenn auch nicht hinreichend gekannt, um sie ins System einreihen zu können, sind jedenfalls zu den aromatischen Säuren noch die nachstehenden zu zählen:

Piperinsäure.

Piperinsäure: $C_{12}H_{10}O_4$. Das Kaliumsalz dieser Säure entsteht neben Piperidin beim Kochen von Piperin (vergl. unter Alkaloiden) mit alkoholischer Kalilösung. Salzsäure scheidet aus dem Kaliumsalze die freie Säure ab. Aus Alkohol krystallisirt, lange verfilzte weisse Nadeln, bei 216° schmelzend, und hierauf unter partieller Zersetzung sublimirend. Die Krystalle werden am Lichte gelb. Die Säure ist nahezu unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem, aber leicht in kochendem Alkohol. Mit Kalihydrat verschmolzen, liefert sie Protocatechusäure, Essigsäure und Oxalsäure. Chromsäure oxydirt sie völlig zu Kohlensäure und Wasser. Lässt man Wasserstoff *in statu nascendi* darauf einwirken, so geht sie durch Addition in

Hydroperinsäure.

Hydroperinsäure: $C_{12}H_{14}O_4$, über: lange, farblose, feine, bei 70 bis 71° schmelzende Nadeln.

Piperonal.

Piperonal: $C_8H_6O_3$. Dieser aldehydartige Körper entsteht bei der Oxydation der Piperinsäure in neutraler Lösung durch übermangansaures Kalium, und stellt lange, glänzende, aromatisch riechende, bei 37° bereits schmelzende Krystalle dar. Ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter, in Alkohol sehr leicht löslich, sublimirt bei 263° und verhält sich wie ein Aldehyd. Vereinigt sich mit doppelt-schwefelsauren Alkalien, geht mit Wasserstoff *in statu nascendi* in einen noch wenig studirten Alkohol, Piperonylalkohol, $C_8H_8O_3$, und zwei isomere, dem Hydrobenzoïn entsprechende Verbindungen: Hydropiperoidin und Isohydropiperoidin, $C_{16}H_{14}O_6$, über. Beim Erwärmen mit 3 Mol. Phosphorchlorid liefert es Dichlorpiperonalchlorid, $C_8H_4Cl_4O_2$, welches bei der Behandlung mit kaltem Wasser in Dichlorpiperonal, $C_8H_4Cl_2O_3$, und Salzsäure, beim Kochen damit in Salzsäure, Kohlensäure und Protocatechualdehyd (vergl. S. 515) verwandelt wird.

Piperonylsäure: $C_8H_6O_4$, entsteht bei tiefergreifender Oxydation des Piperonals mit Kaliumpermanganat, und bei der Behandlung desselben mit alkoholischer Kalilösung in der Kochhitze. Farblose, bei 228° schmelzende, ohne Zersetzung sublimirbare Nadeln. In Wasser und Alkohol in der Kälte schwer löslich, auch in siedendem Wasser wenig, leichter in heissem. Einbasische Säure. Spaltet sich beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure in Kohlenstoff und Protocatechusäure: $C_8H_6O_4 = C_7H_6O_4 + C$; mit Wasser auf 210° erhitzt, liefert sie Brenzkatechin und Kohlensäure. Synthetisch erhält man Piperonylsäure durch Erhitzen eines Gemenges von Protocatechusäure, Kali und Methylenjodid. Die Piperonylsäure ist daher sehr wahrscheinlich Methylenprotocatechusäure: Piperonylsäure.

$$C_6H_3 \begin{cases} O \\ O \end{cases}\!\!>CH_2 \\ \quad COOH$$

und Piperonal Methylenprotocatechualdehyd. Dafür spricht auch, dass man durch Einwirkung von Aethylenbromid und Kali auf Protocatechusäure die der Piperonylsäure sehr ähnliche Aethylenprotocatechusäure erhält.

Sinapinsäure: $C_{11}H_{12}O_5$, bildet sich beim Kochen des Sinapins (s. Alkaloide) mit Barythydrat. Kleine, farblose, nicht ohne Zersetzung flüchtige Prismen. In Wasser und Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur wenig, in der Wärme aber leichter löslich. Ist eine zweibasische Säure. Sinapinsäure.

Opiansäure: $C_{10}H_{10}O_5$, bildet sich neben anderen Producten bei der Oxydation des Narcotins (vergl. unter Alkaloide) mit verdünnter Salpetersäure, oder Braunstein und Schwefelsäure. Krystallisirt in kleinen farblosen Prismen, die in kaltem Wasser wenig löslich sind. Schmilzt bei 140° und verhält sich im Allgemeinen wie ein Aldehyd. Mit Kalilauge erhitzt liefert sie Meconin und Hemipinsäure, durch oxydirende Agentien verwandelt sie sich vollständig in Hemipinsäure. Opiansäure.

Hemipinsäure: $C_{10}H_{10}O_6$, entsteht neben der vorigen Säure bei der Oxydation des Narcotins, und krystallisirt in grossen vierseitigen Prismen, die bei 180° schmelzen und ohne Zersetzung sublimiren. Mit concentrirter Jodwasserstoffsäure erwärmt, liefert sie zwei isomere Säuren: Opinsäure und Isopinsäure. Hemipinsäure.

Opinsäure: $C_{14}H_{10}O_8 + 3H_2O$, farblose, glänzende, in Wasser lösliche Prismen; ist eine starke Säure, deren Salze durch Eisenchlorid lilla gefärbt werden. Opinsäure.

Isopinsäure (Hypogallussäure) ist leichter in Wasser löslich und krystallisirt in kleinen, zu Warzen vereinigten Nadeln. Die Lösungen werden durch Eisenchlorid tief blau gefärbt, welche Farbe durch Ammoniak in Blutroth übergeht. Beim Erhitzen liefert sie Kohlensäure und Brenzkatechin. Isopinsäure.

Usninsäure. **Usninsäure:** $C_{18}H_{18}O_7$. Diese Säure ist in einer grossen Anzahl von Flechten nachgewiesen, namentlich aber in den *Usnea*-Arten. Sie stellt gelbe glänzende Krystallblättchen dar, die unlöslich in Wasser und schwerlöslich in Alkohol und Aether sind. Mit Basen bildet sie Salze, die sich an der Luft roth färben. Der trockenen Destillation unterworfen, liefert sie Betaorcin: $C_8H_{10}O_2$, einen dem Orcin homologen, krystallisirbaren, süssschmeckenden, in Wasser, Weingeist und Aether löslichen, sublimirbaren Körper. Gegen Chlorkalk und Ammoniak verhält sich das Betaorcin wie Orcin.

Betaorcin.

Vulpinsäure. **Vulpinsäure:** $C_{19}H_{14}O_5$. Diese in dem Wolfsmoose (*Cetraria vulpina*) im freien Zustande enthaltene Säure lässt sich durch Behandlung mit Chloroform direct ausziehen, und krystallisirt in citronengelben, dicken Prismen. Sie ist einbasisch und liefert meist krystallisirbare Salze.

Beim Kochen mit Barytwasser spaltet sie sich in Alphatoluylsäure (vgl. S. 494), Oxalsäure und Methylalkohol:

$$\underset{\text{Vulpinsäure}}{C_{19}H_{14}O_5} + 4\,H_2O = \underset{\text{Alphatoluylsäure}}{2\,(C_8H_8O_2)} + \underset{\text{Oxalsäure}}{C_2H_2O_4} + \underset{\text{Methylalkohol}}{CH_4O}$$

Beim Kochen mit Kali dagegen liefert sie Oxatolylsäure, Kohlensäure und Methylalkohol:

$$\underset{\text{Vulpinsäure}}{C_{19}H_{14}O_5} + 3\,H_2O = \underset{\text{Oxatolylsäure}}{C_{16}H_{16}O_3} + 2\,CO_2 + \underset{\text{Methylalkohol}}{CH_4O}$$

Oxatolylsäure. **Oxatolylsäure:** $C_{16}H_{16}O_3$, krystallisirt in farblosen, rhombischen Prismen, die bei 154⁰ schmelzen und in höherer Temperatur sich zersetzen. Beim Kochen mit concentrirter Kalilauge zerfällt sie in Oxalsäure und Toluol:

$$\underset{\text{Oxatolylsäure}}{C_{16}H_{16}O_3} + H_2O = \underset{\text{Oxalsäure}}{C_2H_2O_4} + \underset{\text{Toluol}}{2\,(C_7H_8)}$$

Cetrarsäure. **Cetrarsäure:** $C_{18}H_{16}O_8$. Diese Säure findet sich in der *Cetraria islandica*. Sie stellt nadelförmige, glänzende, intensiv bitter schmeckende Krystalle dar, die in Wasser wenig, in heissem Alkohol dagegen leicht löslich sind. Von ihren Salzen sind die mit Alkalimetallen in Wasser löslich.

Dritte Gruppe.

Aromatische Verbindungen, welche den Benzolkern zwei oder mehrere Male enthalten.

Diphenyl: $C_{12}H_{10} = \begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix}$.

Diphenyl. Dieser Kohlenwasserstoff entsteht, wenn Natrium auf eine Lösung von Brombenzol in Benzol einwirkt, wird aber auch beim Durchleiten von

Benzoldämpfen durch glühende Röhren gebildet. Grosse farblose Krystallblätter, unlöslich in Wasser, leicht löslich in siedendem Alkohol. Die Krystalle schmelzen bei 70·5⁰ und sieden bei 240⁰.

Von Derivaten sind dargestellt: **Dibromdiphenyl**, $C_{12}H_8Br_2$; **Dinitrodiphenyl** und **Isodinitrodiphenyl**, $C_{12}H_8(NO_2)_2$, **Diamidodiphenyl** (Benzidin), $C_{12}H_8(NH_2)$, aus Dinitrodiphenyl in derselben Weise erhalten, wie Anilin aus Amidobenzol; **Diphenylsulfonsäure**, $C_{12}H_9SO_3H$, und **Diphenyldisulfonsäure**, $C_{12}H_8(SO_3H)_2$.

Diphenylmethan (Benzylbenzol): $C_{13}H_{12} = \begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix}$,

entsteht, wenn ein Gemisch von Benzol und Benzylchlorid mit Zinkstaub auf 150⁰ erhitzt wird. Monokline, bei 26·5⁰ schmelzende, angenehm nach Orangen riechende Krystalle. Siedet bei 261 bis 263⁰, leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Durch oxydirende Agentien (Chromsäure) geht es in Diphenylketon (Benzophenon S. 490) über. **Diphenylmethan.**

Kohlenwasserstoffe der Formel: $C_{14}H_{14}$.

Ditolyl: $\begin{matrix} C_6H_4CH_3 \\ | \\ C_6H_4CH_3 \end{matrix}$,

bildet sich bei der Einwirkung von Natrium auf Parabromtoluol, neben einem isomeren flüssigen, bei 272⁰ siedenden Kohlenwasserstoff. Farblose, monokline, bei 121⁰ schmelzende Krystalle. Noch wenig studirt. **Ditolyl.**

Dibenzyl. Diphenyläthan: $\begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ C_2H_4 \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix}$,

entsteht bei der Einwirkung von Natrium auf Benzylchlorid; krystallisirt aus heisser alkoholischer Lösung in grossen, farblosen Prismen, schmilzt bei 52⁰ und siedet bei 284⁰. In kaltem Alkohol wenig löslich. **Dibenzyl.**

Benzyltoluol: $\begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ C_6H_4CH_3 \end{matrix}$,

entsteht neben anderen Producten beim Erhitzen von Benzylchlorid mit Toluol und Zinkstaub. Angenehm nach Früchten riechende, bei 277⁰ siedende Flüssigkeit, leicht in Alkohol und Aether löslich, auch bei — 30⁰ noch nicht erstarrend. Mit dem Oxydationsgemische von Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure behandelt, liefert der Kohlenwasserstoff neben etwas Benzoësäure und Essigsäure **Benzyltoluol.**

Benzoyl-Benzoësäure: $C_{14}H_{10}O_3 = \begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ C_6H_4COOH \end{array}$.
(Benzophenoncarbonsäure)

Benzoyl-Benzoësäure. Wenig löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, löslich in Alkohol und Aether, krystallisirt in feinen Nadeln, welche bei 194° schmelzen. Stärker erhitzt, sublimirt sie wie Benzoësäure. Sie ist ein Repräsentant der sogenannten Ketonsäuren, und verwandelt sich bei der Einwirkung von Wasserstoff *in statu nascendi* unter Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff in

Benzhydrylbenzoësäure: $C_{14}H_{12}O_3 = \begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ CHOH \\ | \\ C_6H_4COOH \end{array}$,

Benzhydrylbenzoësäure. nadelförmige, bei 165° schmelzende, in höherer Temperatur sich zersetzende Krystalle. Leichter löslich in Wasser, wie die vorige Säure. Ihre Salze krystallisiren zum Theil, wie auch jene der vorigen Säure. Erhitzt man die Benzhydrylbenzoësäure mit concentrirter Jodwasserstoffsäure, so verwandelt sie sich in

Benzylbenzoësäure: $C_{14}H_{12}O_2 = \begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ C_6H_4COOH \end{array}$, die aus Alkohol

Benzylbenzoësäure. in glänzenden Nadeln und Blättchen krystallisirt. Sie schmilzt bei 155° und ist sublimirbar. Ihre Salze krystallisiren schwer. Mit überschüssigem Kalk erhitzt, zerfällt sie in Kohlensäure und Diphenylmethan. Sie wird auch durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Benzyltoluol erhalten.

Toluylen (Stilben): $C_{14}H_{12} = \begin{array}{c} C_6H_5 . CH \\ \| \\ C_6H_5 . CH \end{array}$,

Toluylen. wird auf mehrfache Weise erhalten: bei der Destillation von Benzylsulfid oder von Benzylsulfür, bei der trockenen Destillation von Di- und Tribenzylamin, endlich bei der Einwirkung von Natrium auf Bittermandelöl oder auf Benzolchlorid ($C_6H_5CHCl_2$). Grosse, farblose, dünne Krystallblätter, bei 120° schmelzend, in heissem Alkohol leicht, in kaltem weniger löslich. Verwandelt sich beim Erhitzen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure in Dibenzyl.

Derivate des Toluylens. Derivate des Toluylens. Toluylen verbindet sich mit Brom direct zu Toluylendibromid, $C_{14}H_{12}Br_2$, welches mit alkoholischer Kalilösung 1 At. Brom als Bromwasserstoffsäure verliert und in Monobromtoluylen, $C_{14}H_{11}Br$, übergeht. Wird das Dibromid mit essigsaurem Silber und Eisessig auf 130° erhitzt, so erhält man

Toluylenacetat. Toluylenacetat (essigsaures Toluylen): $\left.\begin{array}{c} C_{14}H_{12}'' \\ (C_2H_3O)_2 \end{array}\right\} O_2$, farblose, in Weingeist und Essigsäure lösliche Krystalle. Werden dieselben mit weingeistiger Kalilösung gekocht, so bildet sich der zweiwerthige

Toluylenalkohol: $\left.\begin{matrix} C_{14}H_{12}'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2$ oder $\begin{matrix} C_6H_5CHOH \\ | \\ C_6H_5CHOH \end{matrix}$.

Monokline rhombische Prismen oder auch grössere Tafeln, schwer in kaltem und in heissem Wasser löslich, ziemlich leicht in Aether und heissem Weingeist, bei 115 bis 146° schmelzend. Gleichzeitig mit dem Toluylenalkohol entsteht der damit isomere Isotoluylenalkohol, feine, viel leichter lösliche Nadeln, bei 96° schmelzend. Isomer den beiden Alkoholen sind ferner: Toluylen-alkohol. Isotoluylen-alkohol.

Stilbenalkohol, $C_{14}H_{14}O_2$, welcher beim Erhitzen von Benzoin mit alkoholischer Kalilösung entsteht. Grosse, vierseitige, tafelförmige Prismen, bei 132·5° schmelzend, schwer löslich in kaltem Wasser und Weingeist, leicht in kochendem Alkohol und in Aether. Verhält sich wie ein zweiwerthiger Alkohol und liefert mit Essigsäure ein Acetat. Wahrscheinlich identisch damit ist eine als Hydrobenzoin bezeichnete, durch Einwirkung von Wasserstoff *in statu nascendi* auf Bittermandelöl entstehende Verbindung. Stilben-alkohol. Hydro-benzoïn.

Isohydrobenzoin: $C_{14}H_{14}O_2$, entsteht gleichzeitig mit Hydrobenzoin bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine Lösung von Bittermandelöl in verdünntem Alkohol. Lange, farblose, bei 119·5° schmelzende Nadeln, leichter löslich in Alkohol wie Hydrobenzoin. Giebt mit Acetylchlorid einen krystallisirbaren bei 118° schmelzenden Essigäther. Isohydro-benzoïn.

Toluylenoxyd. Desoxybenzoin: $C_{14}H_{12}O$, erhält man, wenn Monobromtoluylen mit Wasser auf 180° erhitzt wird, sowie durch Einwirkung von Zink und Salzsäure auf Benzoin und Chlorbenzil. Dünne, flache, bei ungefähr 55° schmelzende blättrige Krystalle. In Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich. Ohne Zersetzung destillirbar. Giebt mit Phosphorchlorid, Monochlortoluylen, $C_{14}H_{11}Cl$, beim Erhitzen mit Wasserstoff Dibenzyl. Toluylen-oxyd.

Zwei damit isomere Verbindungen bilden sich beim Erwärmen von Toluylenalkohol und Stilbenalkohol mit verdünnter Schwefelsäure. Die aus dem erstgenannten Alkohol erhaltene stellt bei 95°, die aus letzterem erhaltene bei 125° schmelzende Nadeln dar.

Benzoin: $C_{14}H_{12}O_2$, bildet sich bei gelindem Erwärmen des Hydrobenzoins mit concentrirter Salpetersäure, so wie, wenn man Benzaldehyd mit weingeistiger Cyankaliumlösung vermischt, daher auch, wenn man rohes (blausäurehaltiges) Bittermandelöl mit einer Lösung von Aetzkali in Weingeist zusammenbringt. Farblose, bei 137° schmelzende Prismen, ohne Zersetzung destillirbar. In Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol und Aether schwer löslich. Mit Chloracetyl erwärmt liefert es Acetylbenzoin, $C_{14}H_{11}(C_2H_3O)O_2$; durch Reduction mittelst Zinkstaub Toluylenoxyd und Toluylen; mit alkoholischem Kali Hydrobenzoin und benzilsaures Kalium. Benzoïn.

Toluylenhydrat: $C_{14}H_{14}O$. Entsteht bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Desoxybenzoin (Toluylenoxyd), und beim Erhitzen Toluylen-hydrat.

von diesem, oder von Hydrobenzoin mit alkoholischer Kalilösung. Lange, feine, glänzende, spröde Nadeln, bei 62° schmelzend, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Giebt mit Chloracetyl einen dickflüssigen Aether, $C_{14}H_{13}(C_2H_3O)O$; wird von Salpetersäure zu Toluylenoxyd oxydirt; mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, spaltet es sich in Toluylen und Wasser.

Benzil.

Benzil: $C_{14}H_{10}O_2 = \begin{matrix} C_6H_5CO \\ | \\ C_6H_5CO \end{matrix}$, entsteht bei der Oxydation des Benzoins mittelst Salpetersäure oder Chlor, und neben Toluylen beim Erhitzen von Toluylendibromid mit Wasser, Alkohol oder Silberoxyd. Grosse, sechsseitige Säulen, bei 90° schmelzend, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Durch Wasserstoff *in statu nascendi* wird es in Benzoin zurückverwandelt. Giebt mit Phosphorchlorid Chlorbenzil, $C_{14}H_{10}Cl_2O$.

Benzilsäure.

Benzilsäure (Diphenylglycolsäure): $C_{14}H_{12}O_3 = \begin{matrix} C(C_6H_5)_2OH \\ | \\ COOH \end{matrix}$, entsteht aus dem Benzil, wenn dieses mit einer alkoholischen Kalilösung bis zum Sieden erhitzt wird; ebenso als Nebenproduct bei der gleichen Behandlung des Benzoins. Das in beiden Fällen erhaltene Kaliumsalz mit Salzsäure zersetzt, liefert die freie Säure. Lange, glänzende, bei 150° schmelzende Nadeln, in kaltem Wasser wenig, in heissem und in Alkohol leicht löslich. In concentrirter Schwefelsäure mit tiefrother Farbe löslich. Durch oxydirende Agentien wird sie in Wasser, Kohlensäure und Benzophenon zersetzt; ihr Baryumsalz liefert bei der trockenen Destillation Benzhydrol: $C_{13}H_{12}O = \begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ CHOH. \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix}$

Diphenylessigsäure.

Diphenylessigsäure: $C_{14}H_{12}O_2 = \begin{matrix} CH(C_6H_5)_2 \\ | \\ COOH \end{matrix}$, entsteht beim Erhitzen der Benzilsäure mit concentrirter Jodwasserstoffsäure und krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln, aus Weingeist in flachen Blättern; schmilzt bei 146°. Oxydirende Agentien liefern dieselben Producte wie bei Benzylsäure; mit Aetzbaryt erhitzt, zerfällt sie in Kohlensäure und Diphenylmethan.

Tolan.

Tolan: $C_{14}H_{10} = \begin{matrix} C_6H_5C \\ ||| \\ C_6H_5C \end{matrix}$?

Diesen Kohlenwasserstoff erhält man bei andauerndem Erhitzen von Toluylendibromid mit alkoholischer Kalilauge. Grosse, durchsichtige, bei 60° schmelzende Prismen, leicht löslich in kochendem Alkohol und in Aether. Mit Brom verbindet es sich zu Tolandibromid, $C_{14}H_{10}Br_2$, welches in zwei isomeren Modificationen auftritt, von denen die eine in flachen, weissen, schuppigen, bei 200° erst schmelzenden Krystallen krystallisirt, während die andere lange spröde Nadeln bildet, die schon bei 64° schmelzen. Tolan-

dibromid mit weingeistiger Kalilösung erhitzt, liefert Tolan. Auch ein Tolantetrachlorid, $C_{14}H_{10}Cl_4$, ist dargestellt.

Diphenylbenzol: $C_{18}H_{14} = C_6H_4 \begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{cases}$,

bildet sich bei der Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von Brombenzol und Dibrombenzol. Farblose, krystallinische, bei 205° schmelzende und bei 400° siedende Masse. Diphenylbenzol.

Naphtalin und seine Derivate.

Naphtalin: $C_{10}H_8$.

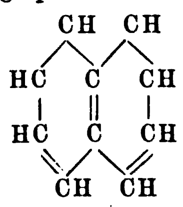
Dieser Kohlenwasserstoff ist ein Product der trockenen Destillation zahlreicher organischer Stoffe. Er ist in reichlicher Menge im Steinkohlentheer enthalten, und entsteht überhaupt, wenn kohlenstoffhaltige Körper, auch einfachere, wie Alkohol und Essigsäure, durch glühende Röhren geleitet werden, ja selbst Sumpfgas giebt beim Glühen eine kleine Menge Naphtalin. Am Vortheilhaftesten stellt man ihn aus Steinkohlentheeröl durch fractionirte Destillation und starkes Abkühlen der zwischen 180 bis 220° übergehenden Destillate dar. Zur Reinigung sublimirt man wiederholt. Naphtalin.

Grosse, farblose Krystallblätter von penetrantem, lange haftendem Geruch und brennendem Geschmack. Schmilzt bei 79° C., siedet bei 212° C. und sublimirt in glänzenden Krystallen. Die Sublimation erfolgt aber auch schon bei niedrigerer Temperatur. So wie die ätherischen Oele, geht es bei der Destillation mit Wasser mit den Wasserdämpfen über. An der Luft erhitzt, verbrennt es mit leuchtender russender Flamme. In Wasser ist es unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether, flüchtigen und fetten Oelen. Mit Pikrinsäure verbindet es sich zu einer in gelben Nadeln krystallisirenden Verbindung: $C_{10}H_8$, $C_6H_3(NO_2)_3O$, und giebt mit oxydirenden Agentien behandelt, Phtalsäure.

Unter der Einwirkung der verschiedenen chemischen Agentien liefert das Naphtalin eine überaus grosse Menge von Derivaten, welche denen des Benzols vollkommen analog, und wie diese zum Theil Additions-, zum Theil Substitutionsproducte sind; es verhält sich überhaupt dem Benzol vielfach so ähnlich, dass man nicht daran zweifeln kann, dass das Naphtalin entweder Benzolreste selbst, oder doch jedenfalls einen dem Benzolkern ähnlichen Kohlenstoffkern enthalte ($C_{10}A_8$, worin A Verwandtschaftseinheit bedeutet). Seine grosse Beständigkeit, die Fähigkeit, hohe Temperaturen auszuhalten, so wie der Umstand, dass es den Benzolderivaten vielfach analoge, ja Benzolderivate selbst liefert, sprechen jedenfalls dafür, dass die Kohlenstoffatome in inniger und mehrfacher Bindung stehen, und zwar kann man aus gewissen Reactionen des Liefert ausserordentlich zahlreiche, denen des Benzols analoge Derivate.

Naphtalins schliessen, dass zwei Atome Kohlenstoff desselben loser wie die übrigen gebunden sind.

Man kann annehmen, dass das Naphtalin eine Structur besitzt, welche durch nachstehende graphische Darstellung veranschaulicht wird:



d. h. das Naphtalin besteht aus zwei Benzolgruppen, die zwei Kohlenstoffatome gemeinsam haben. Wird eine dieser Gruppen durch oxydirende Agentien zerstört, so bleiben diese beiden Kohlenstoffatome als Carboxyl COOH zurück und man erhält Phtalsäure, in welcher demnach die Stellung der Carboxyle eine benachbarte sein muss (*Orthoreihe*).

Chlor-, Brom- und Jodsubstitutions- und Additionsderivate.

Chlor-, Brom- und andere Substitutionsderivate, sowie Additionsderivate des Naphtalins.

Sie sind in grosser Anzahl dargestellt; so: Naphtalindichlorid und Naphtalintetrachlorid: $C_{10}H_8Cl_2$ oder $C_{10}H_8Cl_4$ (ölige Flüssigkeiten), Chlornaphtalintetrachlorid, $C_{10}H_7ClCl_4$, und Dichlornaphtalintetrachlorid, $C_{10}H_6Cl_2Cl_4$, beide krystallisirbar. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung gehen sie in Chlorsubstitutionsderivate über; von solchen sind dargestellt: Mono-, Di-, Tri-, Tetra-, Penta- und Perchlornaphtalin. Letzteres: $C_{10}Cl_8$, bei 135° schmelzende, prismatische Krystalle; ein Monobromnaphtalin, zwei isomere Dibromnaphtaline, Tri-, Tetra- und Pentabromnaphtalin und Monojodnaphtalin. Alle diese Substitutionsderivate sind flüssig oder krystallisirbar. Ausserdem kennt man Heptachlordinaphtalin, $C_{20}H_9Cl_7$, und Enneachlordinaphtalin, $C_{20}H_7Cl_9$. Pentachlornaphtalin geht bei der Oxydation mit Salpetersäure in Tetrachlorphtalsäure über.

Alpha- und Betacyannaphtalin.

Hierher zählen wir weiterhin: Alphacyannaphtalin: $C_{10}H_7CN$, und das isomere Betacyannaphtalin, beide bei der Destillation der zwei isomeren Naphtalinsulfonsäuren mit Cyankalium erhalten. Ersteres krystallisirt in breiten Nadeln, die bei 37·5° schmelzen und bei 297 bis 298° sieden. Hat, einmal geschmolzen, grosse Neigung, flüssig zu bleiben. Letzteres stellt bei 66·5° schmelzende, bei 305° siedende Blättchen dar.

Nitroderivate.

Von solchen kennt man:

Nitronaphtalin.

Nitronaphtalin: $C_{10}H_7(NO_2)$, entsteht bei der Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Naphtalin. Schwefelgelbe, bei 58·5° schmelzende Prismen, bei vorsichtigem Erhitzen sublimirbar, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Dinitronaphtalin: $C_{10}H_6(NO_2)_2$ existirt in zwei isomeren Modificationen, welche gleichzeitig und neben einander entstehen, wenn Naphtalin oder Nitronaphtalin so lange mit Salpetersäure gekocht werden, bis kein öliger Körper mehr auf der Flüssigkeit schwimmt. Alphadinitronaphtalin krystallisirt in vier- oder sechsseitigen rhombischen Tafeln, die bei 170° schmelzen, stärker erhitzt verpuffen und in Alkohol leichter löslich sind, wie die untenstehende Verbindung; Betadinitronaphtalin krystallisirt in farblosen, in Alkohol schwerer löslichen, bei 214° schmelzenden Prismen. — Weiterhin sind Trinitro- und Tetranitronaphtalin, $C_{10}H_5(NO_2)_3$ und $C_{10}H_4(NO_2)_4$, dargestellt. Dinitronaphtalin.

Amidoderivate.

Von solchen kennt man:

Amidonaphtalin, Naphtylamin: $C_{10}H_7NH_2$. Diese Base entsteht aus dem Nitronaphtalin auf dieselbe Weise, wie das Anilin aus Nitrobenzol, nämlich durch Reduction mit Zinn- und Salzsäure, Schwefelammonium, Eisenfeile und Essigsäure, arsenige Säure und Natronlauge u. s. w. Feine, farblose, unangenehm riechende Prismen, bei 50° schmelzend, bei 300° siedend, aber leicht sublimirend. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol: färbt sich an der Luft allmählich, und verbindet sich mit Säuren zu leicht löslichen krystallisirenden Salzen. Oxydirende Agentien erzeugen in den Lösungen dieser Salze einen blauen Niederschlag, der sich allmählich in ein purpurrothes Pulver von Oxynaphtylamin, $C_{10}H_7ONH_2$, verwandelt. Amidonaphtalin.

Diamidonaphtalin. Naphtidin: $C_{10}H_6(NH_2)_2$. Existirt in zwei isomeren Modificationen, welche aus den beiden isomeren Dinitronaphtalinen durch Reductionsmittel entstehen. Die genauer gekannte Modification krystallisirt in glänzenden Prismen, welche bei 175° schmelzen. Zweisäurige Base, mit Salzsäure und Schwefelsäure schwer lösliche Salze bildend. Diamidonaphtalin.

Amidoazonaphtalin (Azodinaphtylamin): $N_2\begin{cases}C_{10}H_7\\C_{10}H_6NH_2\end{cases}$, entsteht, wenn man salzsaures Amidonaphtalin mit einer Lösung von salpetrigsaurem Kalium vermischt. Orangerothe Nadeln mit grünem, metallischem Reflex, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Verbindet sich mit Säuren zu tiefviolett gefärbten Salzen, die sehr unbeständig, schon durch Wasser zerlegt werden. Färbt Seide schön orange. Geht durch Erhitzen mit Amidonaphtalin in eine Base, $C_{30}H_{21}N_3$, über, deren Salze als schön rother Farbstoff in der Färberei verwendet werden, und im Handel unter der Bezeichnung Magdalaroth oder Naphtalinroth vorkommen. Die alkoholische Lösung des salzsauren Salzes zeigt prachtvolle Fluorescenz. Das Magdalaroth liefert mit Methyl- und mit Aethyljodid behandelt, prachtvoll krystallisirte Farbstoffderivate. Die Bildung des Magdalaroths oder richtiger der Base erfolgt unter Austritt von Ammoniak nach der Gleichung: Amidoazonaphtalin. Magdalaroth.

$$C_{20}H_{15}N_3 + C_{10}H_9N = C_{30}H_{21}N_3 + NH_3$$

Azodinaphtylamin Amidonaphtalin Naphtalinroth

Naphtalin-sulfon-säuren.

Naphtalinsulfonsäuren: $C_{10}H_7SO_3H$.

Naphtalin löst sich in warmer concentrirter Schwefelsäure unter Bildung zweier isomerer Naphtalinmonosulfonsäuren auf, welche sich am Leichtesten durch partielle Krystallisation der Blei- oder der Baryumsalze von einander trennen lassen. Die beiden Salze der einen (Alpha-) Säure sind nämlich in Wasser und Alkohol viel leichter löslich, wie jene der anderen (Betasäure).

1. **Alphanaphtalinsulfonsäure** scheidet sich beim Verdampfen ihrer Lösungen als krystallinische zerfliessliche Masse aus, welche beim Erhitzen mit Schwefelsäure in Betanaphtalinsulfonsäure übergeht; deshalb entsteht beim Erhitzen von Naphtalin mit Schwefelsäure fast nur die letztere Modification. Ihre Salze sind alle in Wasser leicht löslich. Erhitzt man sie mit Salzsäure auf 200°, so spaltet sie sich in Schwefelsäure und Naphtalin.

2. **Betanaphtalinsulfonsäure** stellt eine blättrig krystallinische sich wie Talk anfühlende Masse dar, welche nicht zerfliesslich ist. Wird von Salzsäure bei 200° fast gar nicht angegriffen, und liefert schwieriger lösliche Salze.

Phosphorchlorid führt beide Sulfonsäuren in zwei isomere Chloride, $C_{10}H_7SO_2Cl$, über. Die Existenz zweier isomerer Monosubstitutionsderivate, wie der Naphtalinsulfonsäuren, beim Benzol nach der Theorie nicht möglich, spricht dafür, dass im Naphtalin zwei Benzolkerne in der oben veranschaulichten Weise enthalten sind. Findet nämlich die Substitution an jenen Kohlenstoffatomen statt, die mit einem der vollkommen gesättigten gemeinsamen Kohlenstoffatome in directer Bindung stehen, so werden Verbindungen entstehen können, die ein anderes Verhalten zeigen, wie jene, welche durch Substitution an den anderen Kohlenstoffatomen entstehen.

Naphtalin-disulfon-säure.

Naphtalindisulfonsäure: $C_{10}H_6\begin{cases}SO_3H\\SO_3H\end{cases}$, entsteht bei andauerndem Erwärmen von Naphtalin mit concentrirter Schwefelsäure. Das Baryumsalz ist in Wasser und Alkohol weit weniger löslich, wie die entsprechend naphtalinsulfonsauren Salze.

Hydroxylderivate: Phenole des Naphtalins.

Monoxy-naphtalin.

Monoxynaphtalin: $C_{10}H_7OH$.

Es sind zwei Modificationen dieses Derivates, als Naphtole bezeichnet, bekannt.

Alpha-naphtol.

1. **Alphanaphtol,** entsteht beim Schmelzen von alphanaphtalinsulfonsaurem Kalium mit Kalihydrat. Farblose, monokline Prismen,

schwach nach Phenol riechend und brennend schmeckend. Schmilzt bei 94° und siedet bei etwa 280°, sublimirt aber schon bei gelindem Erwärmen, und ist auch mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird durch Chlorkalk und durch Eisenchlorid violett gefärbt, und liefert mit mehrbasischen Säuren erhitzt, eigenthümliche Phenolfarbstoffe (vgl. S. 473).

2. **Betanaphtol** (Isonaphtol) entsteht beim Schmelzen von betanaphtalinsulfonsaurem Kalium mit Aetzkali. Kleine, glänzende, rhombische Blättchen, fast geruchlos, bei 122° schmelzend, bei 290° siedend. Leicht sublimirbar. In siedendem Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich. Giebt weder mit Chlorkalk noch mit Eisenchlorid violette Färbungen. Betanaphtol.

Von Derivaten der Naphtole führen wir an: Alpha- und Betanaphtoläthyläther, $C_{10}H_7OC_2H_5$, ersterer eine bei 28° siedende Flüssigkeit; letzterer eine bei 33° schmelzende, krystallinische Masse.

Alphanitronaphtol: $C_{10}H_6(NO_2)OH$, beim Erhitzen von Nitronaphtalin mit einem Gemenge von Kali- und Kalkhydrat gebildet: goldgelbe Krystalle und Alphadinitronaphtol, $C_{10}H_5(NO_2)_2OH$, durch Einwirkung von Salpetersäure auf Naphtylamin oder auf Diazoamidonaphtalin, gegenwärtig im Grossen fabrikmässig dargestellt. Krystallisirt aus Alkohol in citronengelben Nadeln und liefert orange- oder mennigroth gefärbte Salze. Das Natrium- oder Calciumsalz kommt unter dem Namen Naphtalingelb als Färbematerial in den Handel. Auch Betadinitronaphtol und Amidoderivate der Naphtole sind dargestellt, ebenso zwei isomere Naphtolsulfonsäuren, $C_{10}H_6\begin{cases}OH\\SO_3H\end{cases}$. Die Lösung der Alphasäure färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid tief blau, jene der Betasäure schwach grün. Alphanitronaphtol. Naphtalingelb.

Bioxynaphtalin: $C_{10}H_6\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$,

erhält man, wenn man betanaphtalinsulfonsaures oder naphtalindisulfonsaures Kalium mit Aetzkali verschmilzt. Weisse, am Lichte sich violett färbende Nadeln, schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, sublimirbar; seine Lösungen fluoresciren mit blaugrüner Farbe. Absorbirt in alkalischer Lösung rasch Sauerstoff aus der Luft und färbt sich dabei schwarz. Bioxynaphtalin.

Trioxynaphtalin: $C_{10}H_5\begin{cases}OH\\OH,\\OH\end{cases}$

entsteht bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Oxynaphtochinon. Gelbe, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Nadeln; die anfangs farblosen Lösungen färben sich an der Luft gelb und braun. Wirkt in alkalischer Lösung stark reducirend. Trioxynaphtalin.

Chinone des Naphtalins.

Das primäre Naphtachinon, $C_{10}H_6\begin{cases}O\\O\end{cases}>$, kennt man nicht; wohl aber ziemlich zahlreiche Derivate desselben:

Dichlornaphtochinon: $C_{10}H_4Cl_2\begin{cases}O\\O\end{cases}>$,

Dichlor-naphtochinon.

entsteht bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Chlornaphtalinchlorid; ferner bei der Einwirkung von chlorsaurem Kalium und Salzsäure auf Naphtol oder käufliches Naphtalingelb. Goldgelbe, bei 189° schmelzende Nadeln, unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether, löslich in kochendem Alkohol. Concentrirte kochende Salpetersäure führt es langsam in Phtalsäure über. Schweflige Säure und Jodwasserstoffsäure verwandeln es in Dichlordioxynaphtalin, $C_6H_4Cl_2(OH)_2$. Beim Erhitzen mit Phosphorchlorid verwandelt es sich in Pentachlornaphtalin.

Oxynaphtochinon (Naphtalinsäure): $C_{10}H_5OH\begin{cases}O\\O\end{cases}>$,

Oxynaphtochinon.

wird am Leichtesten durch Erhitzen der salzsauren Verbindung des Diimidonaphtols, $C_{10}H_5(OH)\begin{cases}HN\\HN\end{cases}>$, mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure erhalten. Hellgelbes, krystallinisches Pulver, stark idioelektrisch, bei vorsichtigem Erhitzen in röthlichgelben Nadeln sublimirbar. Wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich mit Basen; die Alkalisalze sind blutroth und in Wasser löslich.

Chloroxynaphtochinon.

Chloroxynaphtochinon, $C_{10}H_4ClOH\begin{cases}O\\O\end{cases}>$, ein gelbes, krystallinisches Pulver, verhält sich wie eine einbasische Säure. Das Kaliumsalz, durch Einwirkung von alkoholischer Kalilösung auf Dichlornaphtochinon erhalten, bildet kirschrothe Nadeln. Erhitzt liefern die Salze ein Sublimat von Phtalsäureanhydrid.

Dioxynaphtochinon. Naphtazarin: $C_{10}H_4(OH)_2\begin{cases}O\\O\end{cases}>$,

Dioxynaphtochinon.

bildet sich durch gleichzeitiges Eintragen von Alphadinitronaphtalin und Zink in kleinen Portionen in concentrirte auf 200° erhitzte Schwefelsäure; man verdünnt mit Wasser, erhitzt zum Kochen, worauf sich das Naphtazarin als rothe Gallerte ausscheidet. Durch Sublimation gereinigt lange Nadeln, mit grünem Metallglanz, in kochendem Wasser wenig, in Alkohol leichter mit rother Farbe löslich. In Ammoniak löst es sich mit himmelblauer, beim Stehen röthlich-violett werdender Farbe; durch Baryt- und Kalkwasser werden seine Lösungen violett, durch Alaun carmoisinroth, durch Bleiessig blau, durch Eisensalze schwarz gefällt. Ausgezeichneter dem Alizarin sehr ähnlicher Farbstoff.

Sulfoderivate.

Naphtylsulfhydrat: $C_{10}H_7SH$,
bildet sich bei der Einwirkung von Wasserstoff *in statu nascendi* auf Alphanaphtylsulfochlorid. Farblose ölige, mit Wasser nicht mischbare, bei 285° siedende Flüssigkeit. Naphtylsulfhydrat.

Naphtyldisulfid: $(C_{10}H_7)_2S_2$,
entsteht beim freiwilligen Verdunsten einer alkoholischen, mit Ammoniak versetzten Lösung des Sulfhydrats an der Luft. Gelbliche, durchsichtige Krystalle, bei 85° schmelzend. Naphtyldisulfid.

Durch Alkoholradicale substituirte Naphtaline.

Methylnaphtalin: $C_{10}H_7CH_3$.

Wird durch Einwirkung von Natrium auf ein mit Aether verdünntes Gemisch von Monobromnaphtalin und Jodmethyl erhalten. Farbloses, wasserhelles, etwas dickflüssiges Liquidum, von 1·0287 specif. Gew., bei 232° siedend, und auch bei — 18° noch nicht erstarrend. Methylnaphtalin.

Menaphtylamin: $C_{10}H_7CH_2NH_2$,
wird erhalten, wenn man Menaphtothiamid, $C_{10}H_7CSNH_2$, ein durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Alphacyannaphtalin entstehendes Product in alkoholischer Lösung mit Zink und Salzsäure behandelt. Aeusserst ätzende stark basische Flüssigkeit, bei 290° siedend, und begierig Kohlensäure aus der Luft anziehend. Liefert mit Säuren schön krystallisirende Salze. Menaphtylamin.

Aethylnaphtalin: $C_{10}H_7C_2H_5$,
wird wie das Methylnaphtalin bereitet. Farblose Flüssigkeit von 1·0184 specif. Gew., bei 251 bis 252° siedend. Bei — 14° noch flüssig.

Quecksilbernaphtyl: $(C_{10}H_7)_2Hg''$,
bildet sich bei längerem Kochen einer Lösung von Monobromnaphtalin in Benzol mit Natriumamalgam. Kleine rhombische Säulen, unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol, leicht löslich in Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Verhält sich ganz ähnlich, wie Quecksilberphenyl. Quecksilbernaphtyl.

Dinaphtyl: $C_{20}H_{14} = \begin{array}{c} C_{10}H_7 \\ | \\ C_{10}H_7 \end{array}$,

bildet sich bei der Zersetzung des Monobromnaphtalins mit Natrium, und beim Erwärmen von Naphtalin mit Braunstein und Schwefelsäure. Perlmutterglänzende farblose Blättchen, löslich in Aether, bei 154° schmelzend und ohne Zersetzung sublimirbar. Geht bei längerer Einwirkung Dinaphtyl.

des Oxydationsmittels in Phtalsäure über. Ein mit dem Dinaphtyl isomerer Körper bildet sich, wenn man Naphtalindampf wiederholt durch glühende Röhren leitet. Er krystallisirt in glänzenden Tafeln, schmilzt bei 200° und siedet erst über 300°.

Säuren des Naphtalins.

Naphtalinmonocarbonsäuren: $C_{11}H_8O_2 = C_{10}H_7\{COOH$.

Es sind zwei isomere Säuren dieser Formel bekannt:

Alphanaphtoësäure. 1. **Alphanaphtoësäure** (Menaphtoxylsäure). Diese Säure erhält man auf mehrfache Weise: zunächst durch Kochen von Alphacyannaphtalin mit alkoholischer Kalilösung, und Zersetzung des so erhaltenen Kaliumsalzes mit Salzsäure; dann aber auch durch Schmelzen eines Gemenges von alphanaphtalinsulfonsaurem Kalium und ameisensaurem Natrium; endlich durch Einwirkung von Natriumamalgam auf ein Gemisch von Monobromnaphtalin und Chlorkohlensäureäther, wobei der Aether der Säure entsteht. Farblose Krystallnadeln, bei 160° schmelzend, in siedendem Wasser sehr schwer, in siedendem Alkohol leicht löslich. Spaltet sich beim Erhitzen mit Baryt in Kohlensäure und Naphtalin. Das Calcium- und Baryumsalz krystallisiren und sind in Wasser schwer löslich; der Aethyläther ist eine bei 309° siedende Flüssigkeit. Den

Aldehyd der Naphtoësäure. Aldehyd der Alphanaphtoësäure: $C_{11}H_8O = C_{10}H_7COH$, erhält man durch Destillation eines Gemenges von naphtoësaurem und ameisensaurem Calcium. Farbloses, dickliches Liquidum, schwerer als Wasser, bei etwa 280° unter theilweiser Zersetzung siedend, aber flüchtig mit den Wasserdämpfen.

Betanaphtoësäure. 2. **Betanaphtoësäure** (Isonaphtoësäure); wird in analoger Weise wie die vorige Säure aus Betacyannaphtalin erhalten. Lange farblose Nadeln, bei 182° schmelzend, und über 300° unzersetzt destillirend. Wenig löslich in kochendem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Liefert mit Baryt geglüht ebenfalls Kohlensäure und Naphtalin. Das Calcium- und Baryumsalz dieser Säure sind in Wasser nahezu unlöslich.

Oxynaphtoësäuren: $C_{11}H_8O_3 = C_{10}H_6\begin{cases}OH\\COOH\end{cases}$.

Diese den Oxybenzoësäuren entsprechenden Säuren bilden sich synthetisch in analoger Weise wie die Salicylsäuren, nämlich durch gleichzeitige Einwirkung von Natrium und Kohlensäure auf Alpha- und Betanaphtol.

Alphaoxynaphtoësäure. 1. **Alphaoxynaphtoësäure**, stellt kleine, sternförmig gruppirte, farblose, bei 185 bis 186° schmelzende Nadeln dar. Wenig löslich in Wasser, auch in kochendem, leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Salze dieser Säure sind grossentheils in Wasser schwer löslich. Die Lösung der Säure wird durch Eisenchlorid rein blau gefärbt.

2. **Betaoxynaphtoësäure** lässt sich viel schwieriger gewinnen, und ist der vorigen sehr ähnlich. Ihre Lösungen werden durch Eisenchlorid tintenartig violett gefärbt.

Naphtalindicarbonsäuren: $C_{10}H_6\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$,

sind aus verschiedenen isomeren Modificationen des Dicyannaphtalins, erhalten durch Kochen von Bromsulfonsäuren und Disulfonsäuren mit Cyankalium, dargestellt. Eine aus Bromnaphtalinsulfonsäure dargestellte stellt mikroskopische, bei 240° schmelzende, in Wasser fast unlösliche nadelförmige Kryställchen dar. Naphtalindicarbonsäuren.

Naphtylpurpursäure: $C_{11}H_7N_3O_4$. Das Kaliumsalz dieser im freien Zustande nicht bekannten Säure entsteht durch Einwirkung von Cyankalium auf eine weingeistige Lösung von Alphadinitronaphtol. Ihre Salze gleichen jenen der Phenyl- und Kresylpurpursäure, krystallisiren aber weniger gut, zeigen nicht die reinen Farben der letzteren, wohl aber ebenfalls metallisch-grünen Schimmer. Schmilzt man sie mit Aetzkali zusammen, so erhält man Hemimellithsäure, Phtalsäure und Benzoësäure. Naphtylpurpursäure.

Indophan: $C_{22}H_{10}N_4O_4$, entsteht neben Naphtylpurpursäure, wenn man Dinitronaphtol in Ammoniak löst, und sodann mit einer heissgesättigten Lösung von Cyankalium vermischt. Violetter Niederschlag, getrocknet von Kupferschimmer und grünem Metallglanz; in Eisessig und concentrirter Schwefelsäure mit Purpurfarbe löslich. Erhitzt man es mit Kalilauge, so bildet sich die Kaliumverbindung $C_{22}H_9KN_4O_4$, ein blaues Pulver mit kupferrothem Metallglanz. Indophan.

Die Constitution dieser Verbindungen ist noch unaufgeklärt.

Anthracen und seine Derivate.

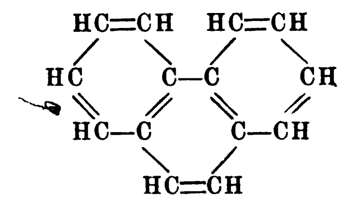
Anthracen: $C_{14}H_{10}$.

Dieser Kohlenwasserstoff findet sich in den bei noch höherer Temperatur wie Naphtalin siedenden Antheilen des Steinkohlentheers, und wird daraus durch wiederholte Destillation, Entfernung des anhängenden Oeles durch starkes Auspressen, Umkrystallisiren aus Benzol und schliessliche Sublimation rein erhalten. Er bildet sich auch beim Erhitzen von Benzylchlorid mit Wasser auf 180°, sowie beim starken Erhitzen kohlenstoffärmerer Kohlenwasserstoffe durch Polymerisirung. Anthracen.

Farblose Tafeln des monoklinen Systems, bei 213° schmelzend, und etwas über 360° siedend. Zeigt, wenn vollkommen rein, starke blaue

Fluorescenz, ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in siedendem Benzol. Liefert mit Pikrinsäure und Benzol erwärmt, eine in rothen Nadeln krystallisirende Verbindung $C_{14}H_{10}, 2\,C_6H_3(NO_2)_3O$. Wird eine kalt gesättigte Lösung von Anthracen in Benzol dem Sonnenlichte ausgesetzt, so scheiden sich Tafeln des isomeren **Paranthracens** aus, welches in Benzol schwerer löslich ist, weder von Brom noch Salpetersäure angegriffen wird, bei 244° schmilzt und sich dann wieder in Anthracen verwandelt.

Aus dem ganzen Verhalten des Anthracens muss man den Schluss ziehen, dass es dem Benzol und Naphtalin sehr ähnlich constituirt ist. Es steht zum Naphtalin in derselben Beziehung wie das letztere zum Benzol und kann aus drei Benzolringen bestehend angesehen werden, von denen jeder mit dem anderen zwei Kohlenstoffatome gemeinsam hat, was sich graphisch durch untenstehende Figur versinnlichen lässt:



Derivate des Anthracens.

Dieselben sind ziemlich zahlreich, von ganz besonderem Interesse aber die Chinone und ihre Abkömmlinge. So wie Benzol und Naphtalin liefert Anthracen auch sogenannte Additionsproducte.

Dihydroanthracen.

Dihydroanthracen: $C_{14}H_{12}$, bildet sich, wenn Natriumamalgam auf Anthracen in Weingeist einwirkt. Monokline Tafeln, in Weingeist leicht löslich, von eigenthümlichem Geruch, bei 106° schmelzend, bei 305° siedend, aber bei viel niedrigerer Temperatur schon sublimirend. Durch ein glühendes Rohr geleitet, spaltet es sich in Anthracen und Wasserstoffgas; auch durch concentrirte Schwefelsäure wird es in Anthracen zurückverwandelt. Wird es mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor längere Zeit auf 200 bis 220° erhitzt, so verwandelt es sich in

Hexahydroanthracen.

Hexahydroanthracen: $C_{14}H_{16}$, farblose, in Alkohol sehr leicht lösliche Blättchen.

Auch mit Chlor und Brom liefert das Anthracen Additions- und Substitutionsproducte.

Gechlorte und gebromte Derivate des Anthracens.

Anthracenbichlorid: $C_{14}H_{10}Cl_2$, in Alkohol leicht lösliche Nadeln; **Anthracenbibromid**: $C_{14}H_{10}Br_2$, goldgelbe, bei 221° schmelzende Nadeln; **Dibromanthracentetrabromid**: $C_{14}H_8Br_2Br_4$, harte, dicke, farblose Tafeln; **Monochloranthracen**: $C_{14}H_9Cl$, durch Einwirkung von

alkoholischem Kali auf Anthracendichlorid erhalten; Dichloranthracen, $C_{14}H_8Cl_2$, und Tetrachloranthracen, $C_{14}H_6Cl_4$; Dibromanthracen, $C_{14}H_8Br_2$, Tribromanthracen, $C_{14}H_7Br_3$, und Tetrabromanthracen, $C_{14}H_6Br_4$, aus Dibromanthracentetrabromid mittelst alkoholischen Kalis erhalten.

Nitroderivate des Anthracens sind noch wenig untersucht. Löst man Anthracen in Weingeist auf und setzt dann gewöhnliche Salpetersäure hinzu, so bildet sich

Mononitroanthracen: $C_{14}H_9(NO_2)$, sternförmig gruppirte, rothe Nadeln, schwer löslich in Alkohol und sublimirbar. Daneben bildet sich farbloses, in Alkohol leichter lösliches Dinitroanthracen, $C_{14}H_8(NO_2)_2$. **Mononitroanthracen.**

Zwei Sulfonsäuren: **Anthracenmonosulfonsäure**, $C_{14}H_9SO_3H$, und **Anthracendisulfonsäure**, $C_{14}H_8(SO_3H)_2$, sind ebenfalls dargestellt, aber noch wenig studirt.

Anthrachinon: $C_{14}H_8\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}>$.

Diese Verbindung bildet sich, wenn Anthracen, Dichlor- oder Dibromanthracen mit Salpetersäure, oder noch besser mit dichromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure oxydirt werden. Am Leichtesten erhält man es, indem man zu einer heissen Lösung von Anthracen in Eisessig eine Lösung von Chromsäure in Eisessig setzt. Durch Sublimation gereinigt, glänzende gelbe Nadeln, bei 273° erst schmelzend, unlöslich in Wasser, in Alkohol, Aether und kaltem Benzol wenig löslich, leichter löslich in siedendem Benzol. Widersteht tiefergreifender Oxydation lange, wird auch von alkoholischer Kalilauge nicht angegriffen, verwandelt sich aber durch Erhitzen mit Zinkstaub, oder mit concentrirter Jodwasserstoffsäure auf 150° in Anthracen. Mit Kali verschmolzen, liefert es Benzoësäure. Die gechlorten und gebromten Anthracene geben bei der Oxydation gechlorte und gebromte Anthrachinone. **Antrachinon.**

Dichloranthrachinon: $C_{14}H_6Cl_2O_2$, gelbe Nadeln, erhält man durch Oxydation von Tetrachloranthracen. **Dichloranthrachinon.**

Monobromanthrachinon, $C_{14}H_7BrO_2$, ebenfalls gelbe, bei 187° schmelzende, sublimirbare Nadeln durch Oxydation von Tribromanthracen dargestellt. **Monobromanthrachinon.**

Dibromanthrachinon: $C_{14}H_6Br_2O_2$, durch Erhitzen von Tetrabromanthracen mit Chromsäure, aber auch durch directe Einwirkung von 2 Mol. Brom auf Anthrachinon erhalten. Ebenfalls gelbe, sublimirbare Nadeln. **Dibromanthrachinon.**

Dinitroanthrachinon: $C_{14}H_6(NO_2)O_2$, entsteht neben Anthrachinon beim Erwärmen von Anthracen mit verdünnter Salpetersäure; leichter entsteht es bei der Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure auf Anthrachinon. Hellgelbe, monokline Kryställchen, schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Liefert mit Pikrinsäure krystallisirte Verbindungen, und vereinigt sich auch mit Anthracen zu einer in violetten Tafeln kry- **Dinitroanthrachinon,**

stallisirenden Verbindung. Beim Erwärmen mit Zinn und Salzsäure oder mit Natriumsulfhydrat geht es in

Diamidoanthrachinon.

Diamidoanthrachinon: $C_{14}H_6(NH_2)_2O_2$, kleine zinnoberrothe, in granatrothen Krystallen sublimirende Nadeln über.

Anthrachinondisulfonsäure.

Anthrachinondisulfonsäure: $C_{14}H_6(SO_3H)_2O_2$, erhält man durch Einwirkung eines Gemisches von concentrirter und rauchender Schwefelsäure auf Bibrom- oder Bichloranthrachinon, oder auf Bichloranthracen. Liefert ein schwer lösliches Baryumsalz.

Oxyanthrachinon: $C_{14}H_8O_3 = C_{14}H_7OH \left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\rangle$.

Oxyanthrachinon

Diese Verbindung entsteht beim Schmelzen von anthrachinondisulfonsaurem Kalium mit Kalihydrat, wenn die Einwirkung durch Zusatz von indifferenten Stoffen, wie Kochsalz oder Kreide, möglichst gemässigt wird. Gelbe Blättchen oder Nadeln, sublimirbar und in Alkalien oder Barytwasser mit rothbrauner Farbe löslich. Liefert durch Substitution des Hydroxylwasserstoffs durch Metalle gelbe oder röthlichgelbe Salze, und mit Zinkstaub erhitzt, Anthracen. Kommt im käuflichen Alizarin vor und bildet sich auch, wenn man Monobromanthrachinon bei möglichst niederer Temperatur mit Aetzkali verschmilzt.

kömmt im käuflichen Alizarin vor.

Dioxyanthrachinon. Alizarin: $C_{14}H_8O_4 = C_{14}H_6(OH)_2 \left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\rangle$.

Dioxyanthrachinon.

Dieser wichtige Farbstoff ist in eigenthümlicher Verbindung: als Rubierythrinsäure (s. w. unten bei Glycosiden), welche sich bei der Behandlung mit Säuren oder Alkalien in Alizarin und Traubenzucker spaltet, in der Krappwurzel (*Rubia tinctorum*) enthalten; dieselbe Zersetzung aber bewirkt ein in der Krappwurzel enthaltenes nicht näher gekanntes Ferment; es ist daher in älterem gemahlenen Krapp freies Alizarin enthalten, und kann daraus durch Aether oder Steinöl ausgezogen werden. Künstlich erhält man Alizarin durch Erhitzen von Dibromanthrachinon, Dichloranthrachinon, Monobromanthrachinon, Oxyanthrachinon, Dinitroanthrachinon, Diamidoanthrachinon und anthrachinondisulfonsaurem Kalium mit Aetzkali auf 250 bis 270°. Die Masse wird in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure oder Salzsäure übersättigt, wobei das Alizarin in gelbrothen Flocken herausfällt, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol, oder besser durch Sublimation gereinigt werden. Bei der Anwendung der Sulfonsäuren verläuft der Process nach untenstehender Formelgleichung:

Kann künstlich dargestellt werden.

$$C_{14}H_6O_2 \left\{\begin{matrix}SO_3Ka\\SO_3Ka\end{matrix}\right. + 2\,KOH = C_{14}H_6O_2 \left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. + 2\,K_2SO_3$$

Anthrachinondisulfonsaures Kalium — Alizarin

Nach dieser Methode, wobei man jedoch statt Kali Natron anwendet, wird künstliches Alizarin fabrikmässig dargestellt.

Das Alizarin stellt aus Alkohol krystallisirt morgenrothe Prismen dar, die beim Erhitzen auf 100° 3 Mol. Krystallwasser verlieren, dabei rein roth werden, bei höherer Temperatur aber in schön orangerothen

Nadeln unzersetzt sublimiren. In kaltem Wasser ist es kaum löslich, etwas mehr in kochendem, leichter in Alkohol und Aether. Verhält sich gegen Basen wie eine schwache zweibasische Säure und liefert, da seine beiden Hydroxylwasserstoffe durch Metalle vertretbar sind, mit Basen salzähnliche Verbindungen. Ist in Alkalien mit Purpurfarbe löslich; Kalk- und Barytsalze erzeugen in dieser Lösung blaue Niederschläge der Calcium- und Baryumverbindung; Alaun- und Zinnsalze geben schön rothe Niederschläge (Krapplacke); Eisenoxydsalze violettschwarze Niederschläge. Beim Erhitzen mit Zinkstaub geht das Alizarin in Anthracen über, bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert es Phtalsäure.

Auf der Eigenschaft des Alizarins, unlösliche gefärbte Metallverbindungen zu bilden, beruht die Anwendung des Krapps zur Färberei und Kattundruckerei. Mit Thonerde gebeizte Zeuge werden durch Krapp tiefroth, durch Eisensalze violettschwarz gefärbt. Das Färben mit Krapp ist einer der wichtigeren Zweige der Färbekunst, und wird der Krapp vorzugsweise in der Levante, in Frankreich und in Holland cultivirt. Bei der Türkischrothfärberei wird ebenfalls der Krapp als Färbematerial angewendet, aber das Alizarin auf mit Oel und Alaun gebeizter Baumwolle fixirt. Anwendung des Krapps in der Färberei.

Trioxyanthrachinon. Purpurin: $C_{14}H_8O_5 = C_{14}H_5(OH)_3 \left\{ \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \right\rangle$,

ist neben Alizarin ebenfalls in alter Krappwurzel enthalten, und zwar zum Theil als Glycosid und zum Theil frei, und kann daraus durch kochende Alaunlösung, in welcher Alizarin unlöslich ist, ausgezogen werden. Die beiden Glycoside in frischen Krappauszügen kann man technisch durch ihr verschiedenes Verhalten zu schwefliger Säure trennen. Das Glycosid des Purpurins zerfällt nämlich mit schwefliger Säure erwärmt, schon bei 50 bis 60° in Purpurin und Zucker, während die Rubierythrinsäure: das Glycosid des Alizarins, bei gleicher Behandlung erst bei 100° in Alizarin und Zucker gespalten wird. Bildet sich zuweilen als Nebenproduct bei der künstlichen Darstellung des Alizarins. Krystallisirt mit 1 Mol. Krystallwasser in rothgelben Prismen, verliert beim Erhitzen zuerst sein Krystallwasser, schmilzt dann und sublimirt in rothen Nadeln. Löst sich leichter in Wasser wie Alizarin, und ist ausserdem in Alkohol, Aether und Alkalien mit rother Farbe löslich. Mit Kalk- und Barytwasser giebt es purpurrothe Niederschläge. Mit Zinkstaub erhitzt, liefert es Anthracen. Trioxyanthrachinon.

Ein aus käuflichem Purpurin dargestellter Körper: Pseudopurpurin, ist wahrscheinlich

Tetraoxyanthrachinon: $C_{14}H_4(OH)_4 \left\{ \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \right\rangle$.

Zu den Anthracenderivaten sind weiterhin zu zählen, jedoch weniger genau studirt: Tetraoxyanthrachinon.

Chrysophansäure (Parietinsäure): $C_{14}H_{10}O_4$, ist in der Flechte: *Parmelia parietina*, in der Rhabarberwurzel (Wurzel verschiedener *Rheum*-*arten*) und in den Sennesblättern (von *Cassia lanceolata*) enthalten und Chrysophansäure.

lässt sich aus diesen Pflanzen durch Extraction mit Alkalien, Fällen mit Salzsäure und Umkrystallisiren aus Chloroform darstellen. Gelbe, glänzende Prismen, bei 162° schmelzend, stärker erhitzt, theilweise sublimirend. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, leichter in Aether und Chloroform. Löst sich in Alkalien mit rother Farbe, und geht beim Erhitzen mit Zinkstaub in Anthracen über. Verhält sich im Allgemeinen wie ein Chinon, enthält zwei durch Acetyl und andere Säureradicale vertretbare Wasserstoffatome, und wird in alkalischer Lösung durch Wasserstoff *in statu nascendi* entfärbt; durch Einwirkung der Luft färbt sich aber die so farblos gewordene Lösung wieder roth. Möglicher Weise ist sie das Dioxychinon des Dihydroanthracens, und dann $C_{14}H_8(OH)_2\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\rangle$.

Chrysamminsäure.

Chrysamminsäure: $C_{14}H_2(NO_2)_4(OH)_2\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\rangle$, nach dieser Formel **Tetranitrodioxyanthrachinon**, entsteht beim Erwärmen der Chrysophansäure und der Aloë mit concentrirter Salpetersäure. Goldgelbe, glänzende, dem Jodblei sehr ähnliche Blättchen, in Wasser wenig, aber mit purpurrother Farbe löslich. Beim Erhitzen verpuffend. Starke zweibasische Säure, grün gefärbte (mit metallischem Reflex) oder carminrothe, in Wasser schwer lösliche Salze liefernd. Reducirende Substanzen, unter anderen Schwefelalkalien verwandeln sie in das Amidoderivat:

Hydrochrysamid.

Hydrochrysamid: $C_{14}H_2(NH_2)_3NO_2(OH)_2\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\rangle$, indigblaue bei vorsichtigem Erhitzen theilweise sublimirbare, in Wasser unlösliche Nadeln.

Anthracencarbonsäure: $C_{14}H_9COOH$.

Anthracencarbonsäure.

Man erhält dieses bislang einzige Carboxylderivat des Anthracens, wenn man Anthracen mit einem Ueberschuss von flüssigem Carbonylchlorid in zugeschmolzenen Röhren auf 200° erhitzt, das Product in kohlensaurem Natrium auflöst und mit Salzsäure fällt. Krystallisirt aus Alkohol in langen, gelben, glänzenden Nadeln, und schmilzt bei 206° unter Zersetzung. In kaltem Wasser fast unlöslich, wenig löslich in kochendem, leicht löslich in Alkohol. Zerfällt beim Erhitzen für sich oder mit Natronkalk in Anthracen und Kohlensäure, und geht beim Erwärmen mit Eisessig und Chromsäure in Anthrachinon über.

Pyren und seine Derivate.

Pyren: $C_{16}H_{10}$.

Pyren.

Dieser Kohlenwasserstoff ist in den letzten, bei der Steinkohlentheerdestillation übergehenden Producten neben Chrysen und anderen Hydrocarbüren enthalten und wird daraus durch Schwefelkohlenstoff ausgezogen, während unreines Chrysen als gelbes Pulver zurückbleibt. Zur Reinigung

wird die Schwefelkohlenstofflösung verdunstet, der Rückstand in Alkohol aufgelöst, und mit einer alkoholischen Lösung von Pikrinsäure versetzt, wobei sich rothe Krystalle einer Verbindung von Pyren mit Pikrinsäure abscheiden, die mit Ammoniak zersetzt, Pyren liefern.

Grosse rhombische Tafeln, dem Anthracen sehr ähnlich, bei 142° schmelzend, über 360° erst destillirend, schwierig sublimirbar, wenig löslich in kaltem Alkohol, leichter in heissem, in Aether und Benzol.

Sein Verhalten lässt nicht daran zweifeln, dass es eine dem Anthracen ähnliche Constitution besitzt. Möglicher Weise ist es aus vier Benzolringen gebildet, von welchen jeder zwei Kohlenstoffatome mit den anderen gemeinsam hat. Mit Salpetersäure liefert das Pyren sehr leicht Nitrosubstitutionsproducte, worunter Mononitropyren: $C_{16}H_9NO_2$; Brom liefert Additions- und Substitutionsderivate, Jodwasserstoff Hydroadditionsproducte; beim Erwärmen mit saurem chromsaurem Kalium und Schwefelsäure liefert es

Pyrenchinon: $C_{16}H_8 \left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right>$, ein rothes Krystallpulver, in Schwefelsäure mit brauner Farbe löslich. Sublimirt beim Erhitzen unter theilweiser Zersetzung in rothen Nadeln, und wird mit Zinkstaub erhitzt, in Pyren zurückverwandelt. Pyrenchinon.

Chrysen und seine Derivate.

Chrysen: $C_{18}H_{12}$,

bleibt bei der Darstellung des Pyrens aus den hochsiedenden Parthieen des Steinkohlentheers, durch Behandlung mit Schwefelkohlenstoff als darin unlöslich zurück, und wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt. Kleine hellgelbe Blättchen, bei 248° schmelzend, sublimirbar, wenig löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln aromatischer Kohlenwasserstoffe, am Löslichsten noch in Benzol und Eisessig. Seine Constitution ist möglicher Weise eine dem Pyren analoge. Chrysen

Liefert so wie das letztere mit Salpetersäure und Brom sehr leicht Substitutionsderivate, mit Pikrinsäure eine in orangegelben Nadeln krystallisirende Verbindung, und beim Erwärmen mit Chromsäure und Eisessig

Chrysenchinon: $C_{18}H_{10} \left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right>$, welches in schönen rothen Nadeln krystallisirt, und dadurch ganz besonders charakterisirt ist, dass es sich in Schwefelsäure mit kornblumenblauer Farbe auflöst, aus dieser Lösung durch Wasser, aber mit der ursprünglichen Farbe wieder gefällt wird. Wird die schwefelsaure Lösung erhitzt, so bildet sich eine Sulfonsäure; mit einem grossen Ueberschusse von Chromsäure oxydirt, geht das Chrysen in Phtalsäure über. Chrysenchinon.

Reten: $C_{18}H_{18}$,

Reten. ist im Theer von harzreichen Nadelhölzern enthalten, und entsteht neben Benzol, Styrol und anderen Kohlenwasserstoffen beim Durchleiten von Acetylen durch glühende Röhren. Weisse, perlmutterglänzende Blättchen, bei 99° schmelzend, schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether und Benzol. Liefert mit Pikrinsäure eine in orangegelben Nadeln krystallisirende Verbindung, mit Schwefelsäure eine Disulfonsäure, und mit saurem chromsaurem Kalium und Schwefelsäure einen chinonähnlichen Körper, Dioxyretisten, $C_{16}H_{14}O_2$, orangerothe Nadeln, und Phtalsäure. Das Dioxyretisten mit Zinkstaub erhitzt, verwandelt sich in einen festen Kohlenwasserstoff, Retisten, $C_{16}H_{14}$.

Idrialen: $C_{22}H_{14}$.

Idrialen. Dieser Kohlenwasserstoff kommt in den Quecksilberbergwerken bei *Idria* als ein der Steinkohle ähnliches Mineral, Idrialit, vor und wird daraus durch Benzol ausgezogen. Farblose, erst über 285° schmelzende Krystallblättchen. Liefert mit Salpetersäure Trinitroidrialen, $C_{22}H_{11}(NO_2)_3$, und mit Chromsäure oxydirt das schön rothe Idrialenchinon, $C_{22}H_{12}O_2$, welches in Schwefelsäure mit brauner Farbe löslich ist, während das Idrialen selbst sich darin mit blauer Farbe löst.

Wahrscheinlich ähnlich constituirte Kohlenwasserstoffe sind: Ozokerit in Steinkohlenlagern von Newcastle und in der Moldau aufgefunden, Scheererit in Braunkohlenlagern bei Zürich, Hartit im fossilen Holze der Braunkohlenformation bei Gloggnitz in Oesterreich, und Fichtelit im fossilen Fichtenholze bei Redwitz im Fichtelgebirge aufgefunden.

Indigblau und seine Derivate.

Unter dem Namen Indigo kommt ein sehr wichtiges Färbematerial in den Handel, welches ein Gemenge sehr verschiedener Stoffe ist, von welchen ausser seinem wesentlichen Bestandtheile, dem unten näher zu beschreibenden, Indigblau, noch Indigroth, Indigbraun und Indigleim zu nennen sind. Der Indigo ist ein Kunstproduct und wird aus verschiedenen *Indigoferaarten* Ostindiens und Südamerikas: *Isatis tinctoria*, *Polygonum tinctorium*, *Nerium tinctorium*, *Galega tinctoria*, *Whrightia tinctoria* und

anderen Pflanzen gewonnen. Das Indigblau ist in diesen Farbstoffen nicht frei enthalten, sondern wahrscheinlich in Gestalt eines noch wenig gekannten Glycosides Indican (s. unten Glycoside), welches sich unter verschiedenen Bedingungen in Indigblau und Zucker, oder einen zuckerähnlichen Körper spaltet. Um Indigo im Grossen darzustellen, werden die in Blüthe stehenden Pflanzen abgeschnitten und mit Wasser übergossen, zwölf bis fünfzehn Stunden lang stehen gelassen. Darauf wird die Flüssigkeit abgelassen, und durch Schlagen und Umrühren mit Luft andauernd in Berührung gebracht, wobei sich der Indigo allmählich als blaues Pulver absetzt. Die Indigblaubildung erfolgt hier wahrscheinlich durch ein Ferment.

Das Indigblau mit seinen Derivaten zählt nach Verhalten und Umsetzungsweisen zu den aromatischen Verbindungen und zwar zur Classe der Azokörper, wie wir zu zeigen Gelegenheit haben werden. Indigblau.

Indigblau. Indigotin: $C_{16}H_{10}N_2O_2$.

Man erhält diese Verbindung durch vorsichtige Sublimation des rohen Indigos, oder indem man denselben mit Traubenzucker, heissem Weingeist und starker Natronlauge in eine gut verschliessbare Flasche bringt, die mit Weingeist vollgefüllt und dann gut verschlossen wird. Nach einigen Stunden giesst man die klare Flüssigkeit ab, und lässt sie an der Luft stehen, wobei sich nach und nach reines Indigblau ausscheidet; oder endlich, es wird der Indigo mit Eisenvitriollösung und Kalkhydrat in eine Flasche gebracht, die man mit heissem Wasser auffüllt (Indigküpen der Färber). In beiden Fällen bildet sich das in Alkalien lösliche Indigweiss (eine Hydrazoverbindung), die an der Luft durch Oxydation in Indigblau übergeht. Künstlich erhält man Indigblau, aber nur in sehr kleiner Menge, wenn flüssiges Nitroacetophenon (vgl. S. 491) für sich erhitzt, und die so erhaltene harzige Masse dann mit Zinkstaub und Natronkalk in der Wärme behandelt wird.

Das Indigblau erscheint entweder als ein rein dunkelblaues, amorphes Pulver, oder stellt, auf dem Wege der Sublimation gewonnen, purpurfarbige Krystallblätter von Kupferglanz dar. Bei etwa 300° verwandelt es sich in einen schön purpurrothen Dampf, welcher sich zu metallglänzenden kupferfarbenen Prismen verdichtet. Es ist geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, verdünnten Säuren und verdünnten Alkalien, löslich aber in Anilin, in Terpentin, siedendem Paraffin, Petroleum und in siedendem Chloroform. Aus der Lösung in venetianischem Terpentin krystallisirt es in prächtigen blauen Tafeln. Bei der Destillation mit Kalihydrat liefert es Kohlensäure und Anilin; bei längerem Kochen mit Kalilauge und Braunstein Anthranilsäure (Orthoamidobenzoësäure). Durch reducirende Agentien wird es zunächst in Indigweiss verwandelt.

Indigweiss: $C_{16}H_{12}N_2O_2$.

Indigweiss.

Entsteht bei der Einwirkung reducirender Substanzen auf Indigblau und ist in den Indigküpen enthalten. Man erhält es daraus, aber nur sehr schwierig rein, indem man dieselben, ohne dass sie mit Luft in Berührung kommen, mittelst eines Hebers in luftfreie verdünnte Salzsäure fliessen lässt, wobei es in weissen Flocken ausgeschieden wird. Weisses, krystallinisches Pulver, unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol, Aether und in Alkalien, in letzteren mit gelber Farbe. Geht an der Luft alsbald wieder in Indigblau über. Auch seine Lösungen nehmen an der Luft bald Sauerstoff auf, und setzen Indigblau ab. Verhält sich wie eine zweibasische schwache Säure; seine Salze sind aber höchst unbeständig. Wird das Indigweiss in Lösung mit organischen Zeugen zusammengebracht und das getränkte Gewebe sodann der Luft ausgesetzt, so färbt es sich in Folge der Bildung von Indigblau dauerhaft und ohne Anwendung eines Beizmittels (Blaufärben mit Indigküpen).

Indigosulfonsäuren.

Indigosulfonsäuren.

Concentrirte Schwefelsäure löst Indigblau schon in der Kälte und ohne Gasentwickelung mit schön dunkelblauer Farbe. Verdünnt man die Lösung mit Wasser, so scheidet sich

Indigomonosulfonsäure.

Indigomonosulfonsäure (Phönicinschwefelsäure): $C_{16}H_9N_2O_2SO_3H$, als blauer Niederschlag aus. In säurehaltigem Wasser unlöslich, löst sich diese Säure in reinem Wasser mit schön blauer Farbe. Ihre Salze sind purpurfarben und in Wasser ebenfalls mit blauer Farbe löslich. Das Filtrat von dem blauen Niederschlage der Indigomonosulfonsäure enthält

Indigodisulfonsäure.

Indigodisulfonsäure (Sulfindigsäure): $C_{16}H_8N_2O_2(SO_3H)_2$. Bringt man in die mit Wasser verdünnte Lösung weisse Wolle, so schlägt sich auf diese die Säure, die Wolle blau färbend nieder. Man wäscht mit Wasser gut aus, und entzieht der Wolle die Säure durch Behandlung mit kohlensaurem Ammoniak, fällt die ammoniakalische Lösung mit Bleizucker, und zerlegt das Bleisalz durch Schwefelwasserstoff. Man erhält so eine farblose Lösung von Indigweissdisulfonsäure, die an der Luft blau wird und in Indigodisulfonsäure übergeht. Nach dem Verdunsten bleibt die Säure als eine amorphe blaue Masse zurück, die in Wasser und Alkohol leicht löslich ist. Das Kaliumsalz: $C_{16}H_8N_2O_2(SO_3K)_2$, kommt unter dem Namen Indigcarmin in den Handel, und wird durch Auflösen von Indigo in concentrirter Schwefelsäure, und Neutralisiren der verdünnten Lösung mit Pottasche als blauer Niederschlag erhalten. Löst sich in reinem Wasser mit blauer Farbe; Salze schlagen es aus dieser Lösung nieder.

Indigcarmin.

Die Indigosulfonsäuren (Indigoschwefelsäuren) werden in der analytischen Chemie als Reagens, und als Färbematerial in der Sächsischblau-Färberei benutzt).

Isatin: $C_{16}H_{10}N_2O_4$.

Entsteht bei der Behandlung des Indigos mit energischen Oxydationsmitteln, wie Salpetersäure und Chromsäure. Dasselbe bildet morgenrothe, schön glänzende Prismen, die in kaltem Wasser wenig, leicht aber in kochendem, sowie in Alkohol und Aether mit brauner Farbe löslich sind. In Alkalien löst es sich mit violetter Farbe auf. Beim Erhitzen schmilzt es und sublimirt zum Theil unzersetzt. Verbindet sich wie Aldehyde und Ketone mit sauren schwefligsauren Alkalien zu krystallisirenden Verbindungen, und verwandelt sich durch reducirende Agentien (Phosphorchlorür und Phosphor) in Indigblau. Isatin.

Das Isatin liefert ausserordentlich zahlreiche Umsetzungsproducte. So liefert es bei der Behandlung mit Salpetersäure Nitrosalicylsäure und Trinitrophenol (Pikrinsäure); bei der Einwirkung mit Alkalien Anthranilsäure (Phenylcarbaminsäure), Anilin und Salicylsäure; bei der Einwirkung von Chlor Chlorisatin und Bichlorisatin, dann aber Trichlorphenol, Trichloranilin und Chloranil (Tetrachlorchinon). Auch eine

Isatindisulfonsäure: $C_{16}H_8N_2O_4(SO_3H)_2$, ist dargestellt, aber nicht direct, sondern durch Oxydation der Indigodisulfonsäure mit Chromsäure. Ihre Salze haben eine rothe oder gelbrothe Farbe. Isatinsulfonsäure.

Bei der Behandlung mit verdünnten Alkalien in der Wärme verwandelt sich das Isatin in

Trioxindol (Isatinsäure): $C_{16}H_{14}N_2O_6$.

Die violette Lösung des Isatins färbt sich dabei gelb und enthält nun die Kaliumverbindung des Trioxindols, welches aus der Kaliumverbindung durch Säuren abgeschieden, ein weisses in Wasser unlösliches Pulver darstellt, das aber alsbald in Wasser und Isatin zerfällt: $C_{16}H_{14}N_2O_6 = C_{16}H_{10}N_2O_4 + 2H_2O$. Trioxindol.

Bei der Behandlung mit verdünnten Alkalien verwandelt sich das Isatin unter Wasseraufnahme in

Dioxindol: Hydrindinsäure: $C_{16}H_{14}N_2O_4$.

Dieser Körper entsteht, wenn man Isatin in alkalischer Lösung mit Natriumamalgam behandelt. Beim Verdunsten der Lösung scheidet sich die Natriumverbindung: $C_{16}H_{12}Na_2N_2O_4 + 4H_2O$, in silberglänzenden Krystallen ab. Das Dioxindol krystallisirt in nadelförmigen Krystallen, oder auch wohl in grossen gelblichen rhombischen Prismen, die in Was- Dioxindol.

ser, Alkohol und in einem Gemisch von Alkohol und Aether löslich sind. Bis auf 130° erhitzt, verändern sie sich nicht, in höherer Temperatur findet Zersetzung und Bildung von Anilin statt. Die wässerige Lösung geht beim Stehen an der Luft wieder in Isatin über. Dioxindol verbindet sich mit Metallen zu Salzen, geht aber auch mit Salzsäure eine krystallisirbare Verbindung ein. Die Alkalisalze sind leicht löslich.

Mit Chlor und Brom sowie mit Salpetersäure liefert es verschiedene Substitutionsderivate, so Nitrosodioxindol: $C_{16}H_{12}(NO)_2N_2O_4$, welches bei weiterer Behandlung mit Salpetersäure in Benzoëäther übergeht. Beim Erwärmen mit Silberoxyd verwandelt sich Dioxindol in Benzaldehyd.

Oxindol: $C_{16}H_{14}N_2O_2$.

Oxindol.

Behandelt man Dioxindol in saurer Lösung mit Natriumamalgam, oder reducirt man es durch Zinn und Salzsäure, so geht es in diese Verbindung über.

Lange farblose Nadeln, bei 120° schmelzend, und bei stärkerem Erhitzen zum Theil unzersetzt sublimirend. Schmilzt in kochendem Wasser, sich darin reichlich lösend, und löst sich in Alkohol und Aether. Die Lösungen verwandeln sich beim Eindampfen zum Theil wieder in Dioxindol. Verbindet sich ebenfalls mit Metallen und mit Salzsäure, und liefert mit Brom und Salpetersäure Substitutionsderivate.

Indol: $C_{16}H_{14}N_2$.

Indol.

Behandelt man Oxindol mit erhitztem Zinkstaub, so verliert es auch seine beiden letzten Atome Sauerstoff und geht in Indol über, einen Körper, der übrigens auch beim Zusammenschmelzen von Nitrozimmtsäure mit Aetzkali und Eisenfeile entsteht. Grosse farblose Krystalle, der Benzoësäure nicht unähnlich, bei 52° schmelzend, beim Erkalten krystallinisch erstarrend, mit Wasserdämpfen destillirbar, für sich aber nicht ohne Zersetzung flüchtig. Löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, von eigenthümlichem Geruche, und schwach basischen Eigenschaften. Die wässerige Lösung giebt mit verdünnter rauchender Salpetersäure einen rothen krystallinischen Niederschlag; die alkoholische mit Salzsäure versetzt, färbt einen Fichtenspahn kirschroth.

Indolreaction.

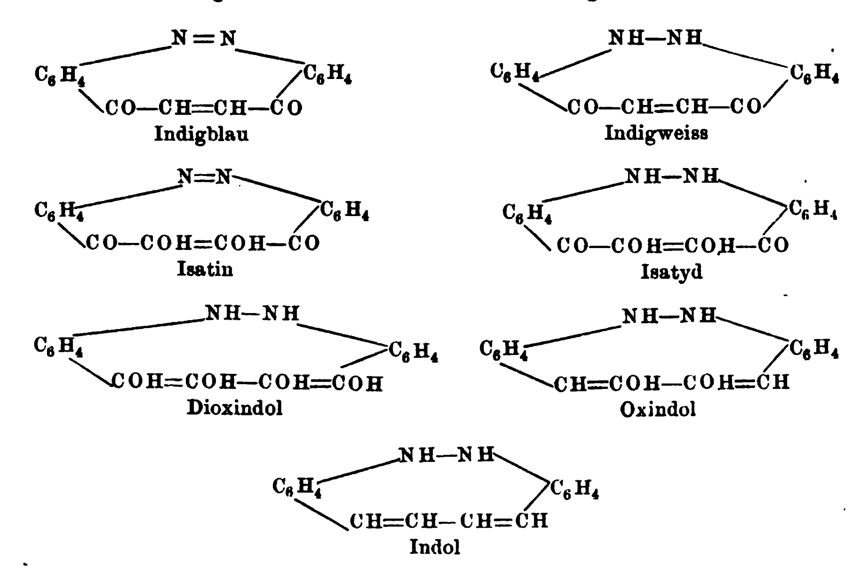
Isatyd: $C_{16}H_{12}N_2O_4$,

Isatyd.

entsteht beim Erwärmen des Isatins mit verdünnter Schwefelsäure, oder wenn man es mit Zink und Salzsäure, oder mit Schwefelammonium behandelt. Es steht zum Isatin in derselben Beziehung, wie das Indigweiss zum Indigblau. Farblose, fein krystallinische Masse, nicht in Wasser, wenig in Alkohol löslich.

Structur der Indigoderivate.

Structur der Indigoderivate. Aus dem ganzen Verhalten, aus den Zersetzungen und Bildungsweisen derselben geht mit Gewissheit hervor, dass sie zu den aromatischen Verbindungen zu zählen sind. Die Bildungsweise des Indigblaus aus Nitroacetophenon, und jene des Indols aus Nitrozimmtsäure machen es ferner in hohem Grade wahrscheinlich, dass die Indigoderivate zwei Benzolreste C_6H_4 enthalten, und als Azo- oder als Hydrazoverbindungen zu betrachten sind. Die Benzolreste sind nach der einen Seite durch 2 Stickstoffatome zusammengelöthet, nach der anderen Seite stehen sie mit 4 Kohlenstoffatomen in Verbindung, von welchen zwei an Sauerstoff gebunden den Benzolkernen direct angelagert sind. Man hat die Structur der hauptsächlichsten Derivate des Indigos durch nachstehende Formeln ausgedrückt:



Das Indigblau erscheint nach diesen Formeln als die Azoverbindung eines eigenthümlichen noch nicht dargestellten Ketons; das Indigweiss als die Hydrazoverbindung des Indigblaus, womit auch sein Verhalten, indem es durch Oxydation an der Luft wieder in die Azoverbindung übergeht, stimmt. Bei der Oxydation des Indigblaus muss sich als Angriffspunkt der Wasserstoff der Seitenketten darbieten und man erhält Isatin.

Durch die Reduction des Isatins in alkalischer Lösung bei der Bildung des Dioxindols addiren sich 4 Wasserstoffatome, von denen 2 zur Ueberführung der Azogruppe in die Hydrazogruppe und 2 zur Ueberführung des Ketonwasserstoffs (der Gruppe CO) in Hydroxyl verwendet werden. Bei der Bildung des Oxindols werden die beiden CO zu CH, und bei jener des Indols auch die beiden COH zu CH reducirt. Indigblau und Isatin sind demnach Azoverbindungen, Indigweiss, Dioxindol, Oxindol und Indol (wahrscheinlich auch Trioxindol) dagegen Hydrazoverbindungen. Es versteht sich weiterhin von selbst, dass nach dieser Theorie die Namen Trioxindol, Dioxindol und Oxindol nicht länger zutreffend und durch Hexoxindol, Tetroxindol und Dioxindol zu ersetzen sind.

Siebenter Abschnitt.

Glykoside.

Allgemeiner Charakter.

Allgemeiner Charakter. Glykoside nennt man eine Gruppe organischer, im Pflanzenreiche sehr verbreiteter Verbindungen, deren gemeinsames Band die Eigenschaft ist, durch die Einwirkung von Säuren, von Alkalien, oder von Fermenten, gewöhnlich unter Aufnahme von Wasser, sich in Zucker und andere Stoffe zu spalten. Der bei diesen Spaltungen auftretende Zucker ist häufig Traubenzucker, zuweilen aber zeigt er ein abweichendes Verhalten gegen polarisirtes Licht, und besitzt auch ein vom Traubenzucker verschiedenes Reductionsvermögen für alkalische Kupferoxydlösungen. Die bei der Spaltung der Glykoside neben Zucker sich bildenden Verbindungen sind sehr verschiedener Natur, zuweilen sind es Säuren, zuweilen indifferente, krystallisirte, oder harzartige Stoffe, meist aber gehören sie zu den aromatischen Verbindungen, zu welchen demnach die Glykoside in sehr naher Beziehung stehen.

Es sind zum Theil stickstofffreie, zum Theil stickstoffhaltige Verbindungen, deren Constitution noch nicht genügend erforscht ist, um sie ins System einreihen zu können. Sie sind jedenfalls als zusammengesetzte Aetherarten der verschiedenen Zuckerarten oder von Verbindungen, die leicht in Zucker übergehen, aufzufassen; sie enthalten meist noch eine Anzahl von Hydroxylen (OH), deren Wasserstoff sich leicht gegen Säureradicale austauschen lässt. Sie sind analog den Verbindungen, welche man durch Behandlung von Zuckerarten mit organischen Säuren in höherer Temperatur in zugeschmolzenen Röhren auf synthetischem Wege dargestellt hat. Von den eigentlichen in der Natur vorkommenden Glykosiden ist aber bisher noch kein einziges künstlich dargestellt.

Die hierher gehörigen Stoffe sind sehr zahlreich und vermehren sich noch fortwährend, wir werden daher nur die wichtigeren derselben näher ins Auge fassen.

A. Stickstofffreie Glykoside.

Salicin: $C_{13}H_{18}O_7$. Ist in der Rinde und den Blättern der meisten Weiden (*Salix*-Arten), in einigen Pappelarten, in den Blüthenknospen der *Spiraea ulmaria* und anderen Spiräen, vielleicht auch im Bibergeil (*Castoreum*) enthalten und stellt kleine, farblose, glänzende Prismen von intensiv bitterem Geschmacke dar, die bei 198° C. schmelzen, in höherer Temperatur sich zersetzen, in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich sind. Auch in Alkohol ist das Salicin löslich, nicht aber in Aether. Seine wässerige Lösung lenkt die Polarisationsebene nach links ab. Von concentrirter Schwefelsäure wird das Salicin mit charakteristisch purpurrother Farbe gelöst. Unter der Einwirkung des in den Mandeln enthaltenen Fermentes und des Speichelfermentes spaltet es sich in Saligenin und in Traubenzucker: Salicin.

Das Salicin spaltet sich durch Fermente in Saligenin und Traubenzucker,

$$\underset{\text{Salicin}}{C_{13}H_{18}O_7} + H_2O = \underset{\text{Saligenin}}{C_7H_8O_2} + \underset{\text{Traubenzucker}}{C_6H_{12}O_6}$$

Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren, namentlich mit Schwefelsäure, zerfällt es in einen harzartigen Körper: Saliretin und Zucker:

durch verdünnte Schwefelsäure in Saliretin und Zucker.

$$\underset{\text{Salicin}}{C_{13}H_{18}O_7} = \underset{\text{Saliretin}}{C_7H_6O} + \underset{\text{Traubenzucker}}{C_6H_{12}O_6}$$

Mit Salpetersäure von verschiedener Stärke behandelt und gekocht, bilden sich Nitrosalicylsäure, die damit isomere Anilotinsäure: $C_7H_5NO_5$, endlich Trinitrophenol. Durch schmelzendes Kali wird es unter Wasserstoffentwickelung in oxalsaures und salicylsaures Kalium verwandelt; bei der Destillation über gebrannten Kalk liefert es Phenol und salicylige Säure; chromsaures Kalium und Schwefelsäure damit destillirt, geben salicylige Säure, Ameisensäure und Kohlensäure.

Darstellung. Man erhält das Salicin aus den Weidenrinden, indem man dieselben mit Wasser auskocht, die wässerige Lösung unter Zusatz von Bleioxydhydrat concentrirt, aus dem Filtrat das gelöste Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt und zur Krystallisation verdunstet. Auch aus Populin kann es dargestellt werden. Das Salicin wird im Grossen fabrikmässig dargestellt, da es in der Medicin als fiebervertreibendes Mittel, als Surrogat für Chinin angewendet wird. Darstellung

Durch Benzoylchlorid oder Benzoësäureanhydrid, durch Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid lassen sich im Salicin vier Hydroxylwasserstoffe durch Benzoyl und Acetyl ersetzen; eine derartige Verbindung ist: Tetracetyl-Salicin: $C_{13}H_{14}(C_2H_3O)_4O_7$, farblose, glänzende Nadeln.

Benzoyl-Salicin, Populin: $C_{20}H_{22}O_8 + 2H_2O = C_{13}H_{17}(C_7H_5O)O_7 + 2H_2O$, ist in der Rinde und in den Blättern der Zitterpappel enthal- Populin.

ten, woraus es auf dieselbe Weise wie das Salicin erhalten werden kann. Synthetisch erhält man es bei der Einwirkung von Benzoylchlorid oder von Benzoësäureanhydrid auf Salicin neben Di- und Tribenzoylsalicin. Zartes weisses, aus feinen Nadeln bestehendes Pulver von kratzend süssem Geschmack, in kaltem Wasser schwer, aber in heissem und in Alkohol leicht löslich. Verliert bei 100° sein Krystallwasser, schmilzt bei 180° und wird stärker erhitzt, zersetzt. Mit Barytwasser gekocht, zerfällt es in Benzoësäure und Salicin:

$$\underset{\text{Populin}}{C_{20}H_{22}O_8} + H_2O = \underset{\text{Benzoësäure}}{C_7H_6O_2} + \underset{\text{Salicin}}{C_{13}H_{18}O_7}$$

Verdünnte Säuren zerlegen es in Benzoësäure, Saliretin und Traubenzucker.

Helicin. **Helicin:** $C_{13}H_{16}O_7$. Dieser Körper entsteht durch Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf Salicin. Er krystallisirt in weissen Nadeln, schmeckt etwas bitter, ist in kochendem Wasser und in Alkohol leicht löslich, unlöslich in Aether, schmilzt bei 175° C. und zersetzt sich in höherer Temperatur. Durch Emulsin und durch verdünnte Säuren und Alkalien spaltet er sich in salicylige Säure und Traubenzucker:

$$\underset{\text{Helicin}}{C_{13}H_{16}O_7} + H_2O = \underset{\text{Salicylige Säure}}{C_7H_6O_2} + \underset{\text{Traubenzucker}}{C_6H_{12}O_6}$$

Er kann demnach als das Glykosid der salicyligen Säure betrachtet werden. So wie im Salicin lassen sich auch im Helicin 4 Hydroxylwasserstoffe durch Benzoyl oder Acetyl ersetzen.

Benzohelicin. Benzohelicin: $C_{20}H_{20}O_8 = C_{13}H_{15}(C_7H_5O)O_7$, entsteht auch bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Populin, und spaltet sich in Benzoësäure, salicylige Säure und Traubenzucker. Durch Wasserstoff *in statu nascendi* geht es in Populin über; Helicin bei gleicher Behandlung in Salicin.

Substitutionsderivate des Salicins. Salicin, Saligenin und Helicin liefern mit Chlor mehrere Substitutionsderivate, welche besonders dadurch interessant erscheinen, dass sie, insofern ihre Muttersubstanzen spaltungsfähig sind, durch Fermente oder verdünnte Säuren in ganz analoger Weise gespalten werden. So liefert Chlorsalicin Zucker und Chlorsaligenin oder Chlorsaliretin; Chlorhelicin, Zucker und chlorsalicylige Säure.

Arbutin. **Arbutin:** $C_{12}H_{16}O_7 + 2H_2O$. In den Blättern der Bärentraube (*Arbutus uva ursi*), und im Kraute des Wintergrüns (*Pyrola umbellata*) enthalten, und aus ersteren durch Auskochen mit Wasser, Fällen des Filtrats mit Bleiessig, und Eindampfen der durch Schwefelwasserstoff von Blei befreiten Lösung gewonnen.

Weisse, seideglänzende, in kochendem Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln von bitterem Geschmack. Sie enthalten $^1/_2$ oder 2 Mol. beim Erhitzen auf 100° entweichendes Krystallwasser. Ihre Lösung reducirt alkalische Kupferoxydlösungen nicht.

Spaltet sich durch Emulsin und durch verdünnte Säuren in Hydrochinon (s. dieses S. 447) und Zucker:

$$\underset{\text{Arbutin}}{C_{12}H_{16}O_7} + H_2O = \underset{\text{Hydrochinon}}{C_6H_6O_2} + \underset{\text{Zucker}}{C_6H_{12}O_6}$$

Durch Behandlung des Arbutins mit starker Salpetersäure und Alkohol erhält man Dinitroarbutin: $C_{12}H_{14}(NO_2)_2O_7$, welches bei der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure in Dinitrohydrochinon: $C_6H_4(NO_2)_2O_2$, und Zucker sich spaltet.

Im Arbutin sind 5 Wasserstoffatome durch Säureradicale vertretbar.

Phloridzin: $C_{21}H_{24}O_{10} + 2H_2O$. Ist in der Wurzelrinde der Aepfel-, Kirsch- und anderer Obstbäume enthalten, und wird daraus durch Auskochen der Rinde mit Wasser, Umkrystallisiren und Entfärbung der sich ausscheidenden Krystalle mit Thierkohle gewonnen. Weisse, seidenglänzende Nadeln von bitterem, hinterher süsslichem Geschmack. Es ist in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether leicht löslich. Beim Erhitzen verliert es bei 100° sein Krystallwasser, und zersetzt sich in höherer Temperatur. Mit einigen Metalloxyden, wie Silberoxyd und Bleioxyd, verbindet es sich. Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird es in Phloretin und Zucker zerlegt: Phloridzin zerfällt mit Säuren in Phloretin u. Zucker.

$$\underset{\text{Phloridzin}}{C_{21}H_{24}O_{10}} + H_2O = \underset{\text{Phloretin}}{C_{15}H_{14}O_5} + \underset{\text{Zucker}}{C_6H_{12}O_6}$$

Unter der Einwirkung des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft verwandelt sich eine mit Ammoniak versetzte Auflösung von Phloridzin derart, dass die anfänglich farblose Lösung eine intensiv purpurrothe Färbung annimmt. In der Lösung ist ein stickstoffhaltiger amorpher Körper, das Phloridzeïn: $C_{21}H_{30}N_2O_{13}$, enthalten, der durch Säuren aus der Lösung mit rother Farbe gefällt wird, und in Ammoniak mit blauer Farbe löslich ist. Durch Reductionsmittel wird er entfärbt, färbt sich aber bei Zutritt von Sauerstoff sogleich wieder roth. Die Bildung des Phloridzeïns versinnlicht nachstehende Formelgleichung: geht durch Sauerstoff bei Gegenwart von Ammoniak in Phloridzeïn über.

$$\underset{\text{Phloridzin}}{C_{21}H_{24}O_{10}} + 2NH_3 + 3O = \underset{\text{Phloridzeïn}}{C_{21}H_{30}N_2O_{13}}$$

Im Phloridzin können 5 Atome Wasserstoff durch Acetyl ersetzt werden.

Phloretin: $C_{15}H_{14}O_5$. Dieses Spaltungsproduct des Phloridzins stellt weisse krystallinische Blättchen dar, die in Wasser und Aether schwer, in Alkohol dagegen leicht löslich sind. Wird es mit Barythydrat oder einer anderen starken Base gekocht, so zerfällt es in Phloretinsäure und Phloroglucin: Phloretin.

$$\underset{\text{Phloretin}}{C_{15}H_{14}O_5} + H_2O = \underset{\text{Phloretinsäure}}{C_9H_{10}O_3} + \underset{\text{Phloroglucin}}{C_6H_6O_3}$$

Isophloridzin. In den Blättern des Apfelbaums enthaltenes und dem Phloridzin isomeres Glykosid, welches sich durch Schwefelsäure rascher in Traubenzucker und Isophloretin verwandelt. Durch concentrirte Kalilauge zerfällt es in Phloroglucin und Isophloretinsäure, welche Säure sich von der Phloretinsäure dadurch unterscheidet, dass ihre Lösungen durch Eisenchlorid nicht gefärbt werden. Isophloridzin.

Frangulin.

Frangulin: $C_{20}H_{20}O_{10}$, der Farbstoff der Faulbaumrinde (*Rhamnus Frangula*), ist ein Glykosid, welches eine gelbe krystallinische Masse darstellt, die bei 226° schmilzt und in höherer Temperatur sich zersetzt. In kaltem Wasser nahezu unlöslich, schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht löslich in kochendem Alkohol. In Alkalien mit rother Farbe löslich. Säuren spalten es in Frangulinsäure und Zucker nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Frangulin}}{C_{20}H_{20}O_{10}} + H_2O = \underset{\text{Frangulinsäure}}{C_{14}H_{10}O_5} + \underset{\text{Zucker}}{C_6H_{12}O_6}$$

Die Frangulinsäure: $C_{14}H_{10}O_5 + H_2O$, ist eine orangegelbe, lockere, bei 246 bis 248° schmelzende, in Wasser wenig, in Alkohol leicht lösliche Krystallmasse.

Aesculin.

Aesculin: $C_{21}H_{24}O_{13}$, in der Rinde der Rosskastanie enthalten, wird daraus durch Extraction mit Wasser, Fällung des wässerigen Auszugs durch Bleizucker, Entbleiung des Filtrats durch Schwefelwasserstoff, und Abdampfen desselben zur Krystallisation erhalten und stellt farblose, in kochendem Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln dar. Wässerige Lösungen zeigen auch bei grosser Verdünnung die Erscheinung der Fluorescenz in ausgezeichnetem Grade. Fermente und verdünnte Säuren verwandeln es in Aesculetin und Zucker:

$$\underset{\text{Aesculin}}{C_{21}H_{24}O_{13}} + 3H_2O = \underset{\text{Aesculetin}}{C_9H_6O_4} + \underset{\text{Zucker}}{2(C_6H_{12}O_6)}$$

Aesculetin.

Aesculetin: $C_9H_6O_4$, stellt weisse, in den Lösungsverhältnissen dem Aesculin gleichende Krystallblättchen dar. Seine Lösungen fluoresciren und reduciren Kupferoxydsalze.

Maclurin.

Maclurin: $C_{13}H_{10}O_6$, ist in dem sogenannten Gelbholze (von *Maclura tinctoria*) enthalten, und stellt ein gelbliches, krystallinisches, in Wasser, Alkohol und Aether lösliches Pulver dar. Bei der trockenen Destillation liefert es Brenzkatechin. Eisenoxydulsalze färbt es schwarzblau. Beim Schmelzen mit Aetzkali spaltet es sich in Phloroglucin und Protocatechusäure:

$$\underset{\text{Maclurin}}{C_{13}H_{10}O_6} + H_2O = \underset{\text{Phloroglucin}}{C_6H_6O_3} + \underset{\text{Protocatechusäure}}{C_7H_6O_4}$$

Rubierythrinsäure.

Rubierythrinsäure: $C_{26}H_{28}O_{14}$. Ist in der frischen Krappwurzel und in *Morinda citrifolia* enthalten. Wird aus Krappwurzel dargestellt, indem man dieselbe mit Wasser extrahirt, die wässerige Lösung mit Bleizucker fällt, das Filtrat davon mit Bleiessig versetzt, und das so gefällte rothe Bleisalz mit Schwefelwasserstoff zerlegt, wobei die Säure mit dem Schwefelblei niederfällt, und von diesem durch Behandlung mit Alkohol getrennt wird. Gelbe Prismen, wenig löslich in kaltem, leichter in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether ebenfalls löslich. Beim Kochen mit Säuren und mit Alkalien, sowie durch ein im Krapp enthaltenes Ferment zerfällt sie in Zucker und Alizarin (vergl. S. 544):

$$C_{26}H_{28}O_{14} + 2H_2O = C_{14}H_8O_4 + 2(C_6H_{12}O_6)$$

Rubierythrinsäure — Alizarin

Im alten Krapp, so wie er in der Färberei angewendet wird, hat diese Spaltung schon zum Theil stattgefunden; sie wird beschleunigt durch Anrühren des Krapps mit Schwefelsäure. (So behandelter Krapp führt im Handel den Namen Garancin.) Garancin.

Quercitrin: $C_{33}H_{30}O_{17}$, ist im Quercitron (der Rinde von *Quercus tinctoria*), einem aus Südamerika in den Handel gebrachten gelben Färbematerial, enthalten. Kleine gelbe Kryställchen, in kaltem und siedendem Wasser wenig löslich. Durch Kochen mit verdünnten Säuren spaltet es sich in Quercetin und Isodulcit (S. 349): Quercitrin.

$$C_{33}H_{30}O_{17} + H_2O = C_{27}H_{18}O_{12} + C_6H_{14}O_6$$

Quercitrin — Quercetin — Isodulcit

Quercetin: $C_{27}H_{18}O_{12}$. Dieses Spaltungsproduct des Quercitrins ist in *Calluna vulgaris*, im Thee und in der Rinde des Apfelbaums fertig gebildet enthalten. Gelbes Krystallpulver, beim Erhitzen in schönen gelben Nadeln sublimirend, in Wasser wenig, in Alkohol leicht löslich. Mit Aetzkali verschmolzen, liefert es Phloroglucin (S. 450) und Quercetinsäure: $C_{15}H_{10}O_7$, feine, seideglänzende, schwerlösliche Nadeln, die bei weiterer Behandlung mit schmelzendem Kalihydrat Protocatechusäure (S. 515), Quercimerinsäure: $C_8H_6O_5 + H_2O$, dicke, in Wasser leicht lösliche Prismen, sich mit Eisenchlorid blauschwarz färbend, und schön krystallisirendes Paradiscetin: $C_{15}H_{10}O_6$, liefert. Quercetin.

Ein dem Quercitrin sehr ähnliches Glykosid ist das Rutin, in *Ruta graveolens* und den Kappern (Blüthenknospen von *Capparis spinosa*) enthalten. Rutin.

Carminsäure: $C_{17}H_{18}O_{10}$. Farbstoff der Cochenille (den Weibchen eines Insectes *Coccus Cacti*), ausserdem aber auch in den Blüthen von *Monarda didyma* enthalten, und daraus durch Extraction mit Wasser, Fällen des wässerigen Auszugs mit Bleizucker, und Zerlegung des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff darstellbar. Purpurrothe amorphe Masse, leicht löslich in Wasser und Alkohol; verbindet sich mit Basen zu gefärbten Salzen. Spaltet sich beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Carminroth und einen nicht gährungsfähigen Zucker: Carminsäure.

$$C_{17}H_{18}O_{10} + 2H_2O = C_{11}H_{12}O_7 + C_6H_{10}O_5$$

Carminsäure — Carminroth

Carminroth: $C_{11}H_{12}O_7$, ist eine dunkelpurpurrothe, glänzende, in Wasser und Alkohol mit rother Farbe lösliche Masse vom Charakter einer schwachen Säure. Carminroth.

Metallauflösungen erzeugen in den Auflösungen der Carminsäure zum Theil sehr schön gefärbte Lacke. Mit Salpetersäure erwärmt, liefert sie Oxalsäure und Nitrococcusäure: $C_8H_5(NO_2)_3O_3 + H_2O$, identisch mit Trinitrokresotinsäure; mit Wasser erhitzt, zerfällt sie in Kohlensäure und Trinitrokresol. Schmilzt man sie mit Aetzkali, so er-

Coccinin. hält man Essigsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure und **Coccinin**, einen gelben, krystallisirbaren Körper.

Indican. **Indican:** $C_{26}H_{31}NO_{17}$. Dieses Glykosid findet sich in allen Pflanzen, welche Indigo liefern, scheint aber auch ein, wenn nicht constanter, so doch sehr häufiger Bestandtheil des Harns des Menschen zu sein. Aus den Indigo liefernden Pflanzen durch Alkohol ausgezogen, stellt es einen hellbraunen, bitterschmeckenden Syrup dar, der in Wasser und Alkohol leicht löslich ist. Beim Kochen mit verdünnten Säuren spaltet es sich in Indigblau und einen unkrystallisirbaren, süss schmeckenden, zuckerähnlichen Körper: Indigglucin, wohl neben anderen Producten, weshalb die nachstehende Formelgleichung wohl kaum ganz zutreffend ist:

$$\underset{\text{Indican}}{2(C_{26}H_{31}NO_{17})} + 4H_2O = \underset{\text{Indigblau}}{C_{16}H_{10}N_2O_2} + \underset{\text{Indigglucin}}{6(C_8H_{10}O_6)}$$

Convolvulin. **Convolvulin:** $C_{31}H_{50}O_{16}$, ein in der Jalappenwurzel (*Convolvulus Schiedeanus*) enthaltenes Glykosid, durch Weingeist daraus extrahirbar, stellt ein gelbliches, bei 150° schmelzendes, bei höherer Temperatur sich zersetzendes, in Wasser und Aether wenig lösliches, in Alkohol leicht lösliches Harz dar. Durch Fermente und verdünnte Säuren spaltet es sich in Convolvinol und Zucker:

$$\underset{\text{Convolvulin}}{C_{31}H_{50}O_{16}} + 5H_2O = \underset{\text{Convolvinol}}{C_{13}H_{24}O_3} + \underset{\text{Zucker}}{3(C_6H_{12}O_6)}$$

Convolvulinsäure. Convolvinol giebt mit Alkalien behandelt, die einbasische krystallisirbare Convolvulinsäure, welche mit Salpetersäure oxydirt, die mit Sebacinsäure isomere, vielleicht damit identische Ipomsäure liefert (vgl. S. 294). Ein dem Convolvulin homologes Glykosid ist das

Jalappin. **Jalappin:** $C_{34}H_{56}O_{16}$, im Rhizom von *Convolvulus Orizabensis* enthalten, und sich beim Kochen mit Säuren in Jalappinol und Zucker spaltend.

Von stickstofffreien Glykosiden heben wir, obgleich sie sehr unvollständig studirt sind, ihrer giftigen Wirkung wegen noch besonders hervor:

Digitalin. **Digitalin:** $C_{27}H_{45}O_{15}$ (?). In den Blättern, Samen und Samencapseln von *Digitalis purpurea* enthalten. Kleine Kryställchen oder amorphe gelbliche Masse, wenig löslich in Wasser, leichter in siedendem Alkohol und in Chloroform. Höchst giftig, mit besonderer Beziehung zu den Herznerven, intensiv bitter schmeckend. Spaltet sich mit verdünnten Säuren in Zucker und einen harzartigen, amorphen Körper: Digitalretin. Ist im reinen Zustande noch kaum bekannt.

Antiarin. **Antiarin:** $C_{14}H_{20}O_5$. Der wirksame Bestandtheil des javanischen Pfeilgiftes, welches von den Javanesen aus dem Milchsafte von *Antiaris toxicaria* bereitet wird. Durch Auskochen des Präparates (*Upasgift*) mit Alkohol erhält man das Antiarin in farblosen, glänzenden, in Wasser, Alkohol und Aether löslichen Blättchen. Verdünnte Säuren zerlegen es

in Zucker und einen harzartigen Körper. In Wunden gebracht, wirkt es tödtlich.

Zu den stickstofffreien Glykosiden zählen endlich:

Cyclamin, aus *Cyclamen europaeum*, $C_{20}H_{34}O_{20}$; Daphnin, $C_{31}H_{34}O_{19}$, aus *Daphne Mezereum* u. *D. alpina*; Ononin, in der Wurzel von *Ononis spinosa*; Glycyrrhizin in dem Süssholz; Saponin in der Seifenwurzel; Helleborin und Helleboreïn, in der schwarzen und grünen Niesswurzel; Phillyrin aus *Phillyria latifolia*; Fraxin aus den Rinden von *Fraxinus excelsior* und *Aesculus Hippocastanum*; Caincin in der Wurzel von *Chiocca ramosa*; Chinovin in den unechten Chinarinden, namentlich *China nova*; Pinipikrin in den Rinden und Nadeln von *Pinus sylvestris* u. a. m. Weitere stickstofffreie Glycoside.

B. Stickstoffhaltige Glykoside.

Solanin: $C_{43}H_{71}NO_{16}$. Ist in vielen Solanumarten, z. B. den Beeren von *Solanum nigrum* und *Dulcamara*, sowie in den Keimen der Kartoffeln enthalten. Man erhält es am Einfachsten aus den Kartoffelkeimen, indem man dieselben mit verdünnter Salzsäure auszieht, das Solanin aus der Lösung durch Ammoniak fällt und aus Alkohol umkrystallisirt. Farblose, mikroskopische Krystallnadeln von bitterem und zugleich kratzendem Geschmack, bei 235° C. erst schmelzend. Das Solanin ist in kaltem Wasser, Alkohol und Aether ziemlich schwer löslich und giftig. Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren zerlegt es sich unter Wasseraufnahme in Solanidin und Zucker nach der Gleichung: Solanin.

$$\underset{\text{Solanin}}{C_{43}H_{71}NO_{16}} + 3H_2O = \underset{\text{Solanidin}}{C_{25}H_{41}NO} + 3(C_6H_{12}O_6)$$

Das Solanidin stellt in heissem Alkohol lösliche, farblose Krystalle dar, die sich im Kohlensäurestrom verflüchtigen. Es reagirt stark alkalisch, und verhält sich in der That wie eine organische Base. Es vereinigt sich mit Säuren zu Salzen; die salzsaure Verbindung giebt mit Platinchlorid ein Doppelsalz. Concentrirte Salzsäure verwandelt das Solanidin in eine weitere nicht genau studirte starke Base: Solanicin. Solanidin. Solanicin.

Auch das Solanin selbst hat basische Eigenschaften und giebt mit 1 Mol. Säure leicht lösliche Salze.

Amygdalin: $C_{20}H_{27}NO_{11} + 3H_2O$. Ist bis jetzt nur aus den bitteren Mandeln dargestellt; doch kommt es auch in den Blättern und Beeren von *Prunus Lauro-Cerasus*, in den Blüthen, der Rinde und den Fruchtkernen von *Prunus Padus*, in der Rinde und den jungen Trieben und Blättern von *Sorbus Aucuparia*, in den Fruchtkernen der Kirschen, Aprikosen und Pfirsiche, und vielen anderen Pomaceen und Amygdaleen vor. Amygdalin.

Durch Ausziehen der durch Pressen von fettem Oel befreiten bitte-

ren Mandeln mit Alkohol und wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol gewonnen, stellt es kleine, farblose, perlmutterglänzende Krystallblättchen dar, die geruchlos sind und schwach bitter schmecken. Löst sich leicht in kochendem Wasser und Weingeist, nicht in Aether; beim Erhitzen verliert es zuerst sein Krystallwasser und zersetzt sich dann.

Bittermandelölgährung.

Seine merkwürdigste Eigenschaft ist sein Verhalten zu einem in den Mandeln überhaupt, den bitteren wie den süssen, enthaltenen Fermente: dem **Emulsin**. In Berührung mit diesem, sowie bei Gegenwart jener Bedingungen, die für Gährungsvorgänge wesentlich erscheinen, zerfällt es nämlich unter Aufnahme von Wasser in Bittermandelöl (s. dieses S. 488), Blausäure und Zucker:

$$\underset{\text{Amygdalin}}{C_{20}H_{27}NO_{11}} + 2H_2O = \underset{\text{Bittermandelöl}}{C_7H_6O} + \underset{\text{Blausäure}}{CNH} + \underset{\text{Zucker}}{2(C_6H_{12}O_6)}$$

In kochendem Wasser verliert das Ferment seine Wirkung und hierin ist es begründet, dass man nur sehr wenig, oder gar kein Bittermandelöl erhält, wenn man die zerstossenen Mandeln sogleich mit Wasser zum Sieden erwärmt. Man muss sie, um eine gute Ausbeute zu erhalten, zuerst mit kaltem Wasser einige Zeit zusammenstellen, und dann erst destilliren.

Durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure spaltet sich das Amygdalin in analoger Weise.

Verwandelt sich mit Alkalien gekocht in Amygdalinsäure,

Wird es mit Alkalien gekocht, so entweicht sämmtlicher Stickstoff in der Form von Ammoniak, und es bildet sich **Amygdalinsäure**, die mit der Basis verbunden bleibt.

Die **Amygdalinsäure**: $C_{20}H_{26}O_{12} + H_2O$, ist eine unkrystallisirbare, zerfliessliche, saure Masse, die Silberoxydsalze reducirt, und mit Basen amorphe Salze bildet.

durch Salzsäure in Mandelsäure.

Kocht man das Amygdalin mit Salzsäure, so erhält man unter gleichzeitiger Bildung von Salmiak und brauner amorpher Körper, die durch Aether aus diesem Gemenge ausziehbare **Mandelsäure** (Phenylglycolsäure, vergl. S. 510).

Myronsäure.

Myronsäure: $C_{10}H_{19}NS_2O_{10}$. Dieses merkwürdige Glykosid ist in den **schwarzen** Senfsamen enthalten und zwar an Kalium gebunden. Man erhält es daraus, indem man dieselben mit Weingeist zum Sieden erhitzt, dann mit Wasser extrahirt, den Auszug unter Zusatz von kohlensaurem Baryum eindampft, und den Rückstand mit kochendem Weingeist behandelt; die weingeistige Lösung zur Krystallisation gebracht, liefert **myronsaures Kalium**: $C_{10}H_{18}KNS_2O_{10}$, in kleinen, weissen, seideglänzenden Nadeln, die in Wasser sehr leicht, schwierig in Alkohol und gar nicht in Aether löslich sind. Aus dem Kaliumsalz durch Weinsäure abgeschieden, zersetzt sich die Myronsäure sehr leicht; sie ist daher im freien Zustande wenig gekannt.

Die wässerige Lösung des myronsauren Kaliums mit **Myrosin**, einem in den Senfsamen enthaltenen, dem Emulsin ähnlichen Fermente, oder mit

einem wässerigen Auszuge der weissen Senfsamen zusammengebracht, entwickelt sofort ätherisches Senföl. Das myronsaure Kalium spaltet sich in Senföl, Traubenzucker und saures schwefelsaures Kalium:

$$\underset{\text{Myronsaures Kalium}}{C_{10}H_{18}KNS_2O_{10}} = \underset{\text{Senföl}}{C_4H_5NS} + \underset{\text{Zucker}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Saures schwefels. Kalium}}{KHSO_4}$$

Es sind demnach in dem myronsauren Kalium diese drei Atomgruppen ihren Elementen nach enthalten, und in der That lassen sie sich, entweder wie bei der Gährung alle drei von einander trennen, oder es bleiben noch zwei vereinigt.

Barytwasser z. B. fällt aus dem myronsauren Kalium einen Theil der Schwefelsäure, ohne dass Senföl entsteht; dieses bleibt mit dem Zucker verbunden in Lösung. Versetzt man dagegen eine Auflösung von myronsaurem Kalium mit salpetersaurem Silber, so erhält man einen Niederschlag: $C_4H_5NAg_2S_2O_4 = C_4H_5NS + Ag_2SO_4$, welcher demnach Senföl und schwefelsaures Silber enthält, während Zucker in Lösung bleibt. Dieser Niederschlag entwickelt in der That schon bei geringem Erwärmen Senföl. Behandelt man ihn mit Schwefelwasserstoff, so zerfällt er in Allylcyanid, Schwefelsilber und freie Schwefelsäure:

$$C_4H_5NAg_2S_2O_4 + H_2S = \underset{\text{Cyanallyl}}{C_4H_5N} + Ag_2S + S + H_2SO_4$$

Ein ähnliches Glycosid: Sinalbin: $C_{30}H_{44}N_2S_2O_{16}$? ist im weissen Senf enthalten. Sinalbin.

Chitin: $C_9H_{15}NO_6$. Dieser merkwürdige Stoff bildet das Skelett und den Panzer der Gliederthiere (*Articulaten*). Er findet sich in den Flügeldecken der Käfer, in den Panzern der Crustaceen, in den Bedeckungen der Spinnen; bildet aber nicht bloss das äussere Gerüste, sondern dringt auch in die inneren Organe, in die Tracheen, in den Darmcanal und daher geschieht es, dass durch die Reindarstellung dieses Stoffes nicht selten die Form der Thiere, oder einzelner Organe derselben ganz gut erhalten bleibt. Chitin.

Das Chitin ist ein weisser, amorpher, durchscheinender Körper, welcher in der Regel die Form des Gewebes zeigt, aus welchem er dargestellt wurde. Es ist unlöslich in Wasser, Essigsäure, Alkalien, in Aether, Weingeist und verdünnten Mineralsäuren. Längere Zeit mit Schwefelsäure gekocht, liefert es Ammoniak und Traubenzucker; da es wahrscheinlich ist, dass das Ammoniak dabei nur als secundäres Zersetzungsproduct eines stickstoffhaltigen Körpers auftritt, so muss das Chitin zu den Glykosiden gezählt werden.

Am besten stellt man es aus den Flügeldecken der Maikäfer dar, indem man dieselben successive mit Wasser, Alkohol, Aether, Essigsäure und Kalilauge erschöpft.

Cerebrin: $C_{17}H_{33}NO_3$, ist ein Bestandtheil des Gehirns und wird daraus erhalten, indem man Gehirn mit Barytwasser zu einem dünnen Brei zerreibt, zum Kochen erhitzt, und das sich ausscheidende Coagulum mit siedendem Alkohol behandelt. Ein beim Erkalten der alkoholischen Cerebrin.

Lösung sich ausscheidendes Gemenge von Cerebrin und Cholesterin giebt an Aether Cholesterin ab, während Cerebrin ungelöst bleibt. Sehr leichtes, lockeres, weisses Pulver, geschmack- und geruchlos, in Wasser wie Stärke aufquellend, aber unlöslich darin, löslich aber in kochendem Weingeist, sich schon bei 80° partiell zersetzend. Mit verdünnten Säuren behandelt, spaltet es sich in Zucker und nicht weiter untersuchte andere Körper.

C. Gerbstoffe. (*Gerbsäuren*).

Allgemeiner Charakter.

Unter der Bezeichnung Gerbstoffe oder Gerbsäuren begreift man eine Anzahl aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehender Körper, die fest und zwar theils krystallisirt und theils amorph sind, keinen Geruch, aber einen eigenthümlich herben zusammenziehenden Geschmack besitzen. Dieselben sind in Wasser und Alkohol löslich, ebenso zuweilen in Aether, ihre Lösungen reagiren sauer und geben mit den meisten Metalloxyden Niederschläge. Die Gerbsäuren zeigen demnach den Charakter schwacher Säuren. Leimlösung wird durch ihre Auflösungen gefällt; mit thierischer Haut (leimgebenden Geweben) gehen sie unlösliche Verbindungen ein, in welchen die Neigung der Häute zur Fäulniss vollständig aufgehoben ist (Lederfabrikation). Die Gerbstoffe sind nichtflüchtig und geben beim Erhitzen, indem sie sich zersetzen, sogenannte Pyrosäuren, d. h. auf dem Wege der trocknen Destillation gewonnene einfachere Verbindungen von saurem Charakter. Eisenoxydsalze färben sie schwarz oder grün. Bei anhaltendem Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien liefern viele davon Zucker, daneben aber entweder Säuren, oder amorphe braune Substanzen (Phlobaphene), welche bei der Behandlung mit schmelzendem Kali Protocatechusäure, oder auch wohl Protocatechusäure und Phloroglucin geben.

Die Gerbstoffe gehören zu den im Pflanzenreiche verbreitetsten Stoffen. Sie finden sich fast in allen Pflanzen und allen Organen derselben. Eine künstliche Darstellung derselben ist noch nicht bekannt. Wegen ihrer adstringirenden, die Contractilität der Gewebe erhöhenden, und daher die Se- und Excretionen mässigenden Wirkung finden sie als Arzneimittel mehrfache Anwendung. Ihre wichtigste Anwendung ist aber ihre technische zur Lederfabrikation (Gerberei), zum Schönen der Weine, und zur Bereitung der Dinte.

Die wichtigste Gerbsäure ist die

Eigenschaften.

Galläpfelgerbsäure (Tannin): $C_{27}H_{22}O_{17}$. Diese Gerbsäure stellt eine farblose, bis schwach gelbliche, zu einem feinen Pulver zerreibliche amorphe Masse dar, welche einen stark adstringirenden, aber nicht bitteren Geschmack besitzt. In Wasser, Alkohol und Aether ist sie löslich, weniger in wasserhaltigem Aether. Auf Zusatz von Wasser

theilt sich die ätherische Lösung in drei Schichten; die obere ist Aether, welcher wenig Gerbsäure aufgelöst enthält, die mittlere eine Auflösung von Gerbsäure in Aether, die untere eine syrupdicke wässerige Auflösung von Gerbsäure mit wenig Aether. Mit Eisenoxydsalzen giebt sie einen schwarzblauen Niederschlag von gerbsaurem Eisenoxyd, auch bei sehr beträchtlicher Verdünnung der Eisenauflösung noch eine violette Färbung. Auf diesem Verhalten der Gerbsäure beruht einerseits die Bereitung der Dinte, andererseits eine empfindliche Reaction auf Eisenoxydsalze. Die Gerbsäure fällt ferner Brechweinstein, beinahe alle Alkaloide, Eiweissstoffe und Leim. Kochsalz, essigsaures Kalium und andere Alkalisalze, sowie auch starke Säuren fällen sie aus ihren Auflösungen. Am vollständigsten wird sie übrigens daraus durch Hineinhängen eines Stückchens Haut oder Blase entfernt, die sich damit gerben, d. h. sie aufnehmen.

Giebt bei der trocknen Destillation Pyrogallussäure,

Beim Erhitzen schmilzt die Galläpfelgerbsäure und zersetzt sich bei 210° bis 215° C. in Pyrogallussäure, Kohlensäure und Melangallussäure, welche Letztere in der Retorte zurückbleibt. Bei Luftabschluss hält sich ihre wässerige Lösung unverändert, bei Luftzutritt dagegen schimmelt sie, nimmt aus der Luft Sauerstoff auf, giebt Kohlensäure ab, und zerfällt in Gallussäure und Zucker. Nebenbei wird auch Ellagsäure (S. 519) gebildet. Diese Zerlegung erfolgt unter der Einwirkung eines in den Galläpfeln enthaltenen Ferments und wird daher durch Zusatz von Galläpfeln beschleunigt; aber auch Bierhefe, Emulsin, Albuminstoffe bewirken sie, zerlegen aber gleichzeitig den gebildeten Zucker.

und zerfällt durch Fermente und verdünnte Säuren in Gallussäure und Zucker.

Durch verdünnte Schwefelsäure wird die Galläpfelgerbsäure unter Wasseraufnahme in Gallussäure und Zucker zerlegt:

$$\underset{\text{Galläpfelgerbsäure}}{C_{27}H_{22}O_{17}} + 4H_2O = \underset{\text{Gallussäure}}{3(C_7H_6O_5)} + \underset{\text{Zucker}}{C_6H_{12}O_6}$$

Concentrirte Schwefelsäure löst sie unter Bräunung. Ihre Lösung in Alkalien absorbirt aus der Luft Sauerstoff begierig und zersetzt sich. Beim Kochen mit concentrirter Kalilauge entsteht Gallussäure.

Die Galläpfelgerbsäure scheint dreibasisch zu sein. Ihre Salze sind meist schwer löslich, amorph, und verändern sich in Lösung und im feuchten Zustande an der Luft sehr rasch.

Vorkommen.

Vorkommen. Die Galläpfelgerbsäure findet sich besonders reichlich in den Galläpfeln, und zwar in den gewöhnlichen und den chinesischen, — in allen Theilen von *Quercus infectoria*, im Sumach (*Rhus coriaria*) und wie es scheint auch im grünen Thee. Die Galläpfel sind bekanntlich pathologische Producte. Die besten: die asiatischen, entstehen auf jungen Zweigen von *Quercus infectoria* durch den Stich der Gallwespe, wobei diese die Rinde durchbohrt und ihre Eier darunter legt. Durch die Verwundung erfolgt Anschwellung, die sich allmählich zu den Galläpfeln ausbildet, in welchen sich die Eier der Wespe entwickeln und zum Wurme ausgebildet daraus hervorkriechen, um sich

später zum Insecte zu metamorphosiren. Die chinesischen Galläpfel len durch den Stich einer Aphis auf eine Sumachart entstehen.

Darstellung.

Darstellung. Man erhält die Galläpfelgerbsäure aus den Galläpfeln dem man dieselben gepulvert in einen sogenannten Verdrängungsapparat schmales, an einem Ende verschliessbares Gefäss, Fig. 19, bringt und gewöhnl wasserhaltigen Aether langsam durchfliessen lässt. Mit dem überschüssigen A fliesst eine dickliche gelbe Flüssigkeit ab, die eine concentrirte Lösung Gerbsäure in ätherhaltigem Wasser ist. Aus dieser Flüssigkeit wird die durch Abdampfen gewonnen.

Allgem Charak

Weitere wenig studirte Gerbsäuren sind:

Catechugerbsäure.

Catechugerbsäure: $C_{27}H_{24}O_{12}$?. Im Catechu, einem aus O stammenden, aus *Mimosa Catechu* gewonnenen Extracte enthalten.

Die Eigenschaften der Catechugerbsäure sind denen der Galläpfelgerb vielfach ähnlich, sie ist unlöslich in Aether, fällt Eisensalze schmutzig und giebt keine Gallussäure.

Catechusäuren.

Catechusäuren. Die verschiedenen im Handel vorkommenden S von Catechu enthalten ausser Catechugerbsäure noch eine nicht zu den säuren gehörige Säure, die

Catechusäure.

Catechusäure (Catechin): $C_{19}H_{18}O_8$. Kleine, seideglänzende N löslich in kochendem Wasser, in hol und Aether, bei 217° C. schm und stärker erhitzt sich unter B von Brenzkatechin und ander ducten zersetzend. Die wässeri sungen der Catechusäure nehme Kochen Sauerstoff auf und färb braun. Auch ihre alkalischen L färben sich an der Luft. Eis färbt sie grün. Sie reducirt edle aus ihren Lösungen, und sch alkalischen Kupferoxydlösungen ab. Beim Schmelzen mit Aetzk sie Protocatechusäure und P glucin. Auch schon durch bl chen mit Kalilauge erhält man Phloroglucin.

Fig. 19.

A

B

Man erhält diese Säure durch kochen des mit kaltem Wasser, die Gerbsäure aufnimmt, erschöpften techus.

Kinogerbsäure.

Kinogerbsäure. Ist der bestandtheil des Gummi Kino oder welches ein rothbraunes Extract darstellt, und in Westindien aus *Co fera*, in Afrika aus *Drepanocarpus Senegalensis* gewonnen wird.

Eigenschaften.

Die Kinogerbsäure färbt Eisensalze grün und fällt Leimlösung.

Chinagerbsäure.

Chinagerbsäure. Ist in den Chinarinden in Verbindung mit or Basen enthalten, und wird bei der Gewinnung der letzteren erhalten. der Galläpfelgerbsäure sehr ähnlich, fällt aber Eisensalze grün und giebt Gallussäure. Ein Zersetzungsproduct derselben ist das Chinaroth, ein ner Körper, der in den Chinarinden enthalten ist, und durch Ammoniak

zogen werden kann. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure liefert sie Zucker und Chinaroth; letzteres mit Aetzkali verschmolzen: Protocatechusäure und Essigsäure.

Kaffeegerbsäure. Kaffeegerbsäure. Ist in den Kaffeebohnen und im Paraguay-Thee (*Ilex Paraguayensis*) enthalten. Man erhält sie durch Auskochen der Kaffeebohnen mit Weingeist, Fällen der Säure durch Bleizucker und Zerlegung des Bleisalzes durch Schwefelwasserstoff. Die Kaffeegerbsäure ist gummiartig, leicht löslich, färbt die Eisensalze grün, und wird auch in ammoniakalischer Lösung an der Luft rasch grün, indem dabei eine eigenthümliche Säure entsteht, die auch schon in den Kaffeebohnen enthalten ist (Viridinsäure).

Bei der Behandlung mit kochender verdünnter Schwefelsäure giebt sie Zucker und Kaffeesäure; letztere verwandelt sich beim Schmelzen mit Aetzkali in Protocatechusäure und Essigsäure.

Chinovagerbsäure. Chinovagerbsäure, in der *China nova* und in der *Tormentillawurzel* enthalten, liefert bei der Behandlung mit verdünnten Säuren Zucker und Chinovaroth; letzteres giebt mit Aetzkali verschmolzen Protocatechusäure und Essigsäure.

Eichenrindengerbsäure, in den Eichenrinden enthalten, wird von Leim und Brechweinsteinlösung gefällt, färbt sich mit Eisenchlorid tief blau und zerfällt beim Kochen mit Schwefelsäure in Zucker und Eichenroth, einen rothen, amorphen Körper, welcher mit Kali verschmolzen Phloroglucin und Protocatechusäure liefert.

Ratanhiagerbsäure. Ratanhiagerbsäure, in der Ratanhiawurzel, liefert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Zucker und Ratanhiaroth, und letzteres mit Aetzkali Protocatechusäure und Phloroglucin.

Filixgerbsäure. Filixgerbsäure aus der Farrnwurzel (Rad. *Filix mar.*) erhalten, giebt mit verdünnter Schwefelsäure Zucker und Filixroth, mit Aetzkali Protocatechusäure und Phloroglucin.

Granatwurzelgerbsäure. Granatwurzelgerbsäure: $C_{20}H_{16}O_{13}$, in der Granatwurzelrinde enthalten, spaltet sich beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Zucker und Ellagsäure:

$$\underset{\text{Granatwurzel-gerbsäure}}{C_{20}H_{16}O_{13}} + H_2O = \underset{\text{Ellagsäure}}{C_{14}H_6O_8} + \underset{\text{Zucker}}{C_6H_{12}O_6}$$

Die Ellagsäure liefert beim Schmelzen mit Aetzkali Protocatechusäure und Phloroglucin.

So unvollkommen auch alle diese Gerbsäuren bekannt sind, so lassen doch diese Umsetzungen über die nahen Beziehungen der Gerbsäuren zu den Glykosiden und den aromatischen Verbindungen keinen Zweifel. Ob sie aber zu den eigentlichen Glykosiden zählen, ist fraglich, insofern nämlich der Zucker aus anderen darin präformirten Kohlehydraten erst gebildet werden könnte.

Phloroglucide. Diejenigen, welche bei der Spaltung Phloroglucin liefern, werden auch wohl als Phloroglucide bezeichnet.

Achter Abschnitt.

Krystallisirbare Bitterstoffe, Pigmente und ähnliche stickstofffreie indifferente Verbindungen.

Allgemeiner Charakter. Ternär zusammengesetzte, aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehende, krystallisirbare indifferente organische Verbindungen, theilweise von bitterem Geschmack und giftig, theilweise den Färbematerialien eigenthümliche Pigmente. Ihre eigentliche Constitution ist unbekannt.

Aloïn. **Aloïn:** $C_{17}H_{18}O_7 + \frac{1}{2}H_2O$. Ist der wirksame Bestandtheil der *Aloë*, des eingedickten und als Arzneimittel angewandten Saftes mehrerer Aloëarten (*Aloë spicata* und *Aloë Barbadensis*). Die geschätzteste Sorte ist die *Aloë lucida* s. *Capensis*. Sie kommt in röthlich-braunen, glänzenden Stücken von eigenthümlichem Geruch und widrig bitterem Geschmack in den Handel. Durch Extraction mit Wasser und Eindampfen im luftleeren Raum erhält man daraus das Aloïn.

Das Aloïn bildet farblose, sternförmig gruppirte Nadeln, die in kochendem Wasser und Alkohol löslich sind, anfangs süsslich, dann bitter schmecken, bei 100° C. ihr Krystallwasser verlieren, dann schmelzen und bei höherer Temperatur zersetzt werden. Auch durch Kochen mit Säuren und Alkalien zersetzt sich das Aloïn unter Bildung harzartiger Producte. Mit Brom verbindet es sich zu einem, in gelben Nadeln krystallisirenden Körper, dem Tribromaloïn: $C_{17}H_{15}Br_3O_7$.

Mit Salpetersäure behandelt, geht das Aloïn in Aloëtinsäure: $C_7H_2(NO_2)_2O$, ein orangegelbes Pulver, dann in Chrysamminsäure (S. 546) über.

Athamanthin **Athamanthin:** $C_{24}H_{30}O_7$. Ist in der Wurzel und den Samen von *Athamantha Oreoselinum* enthalten, und wird daraus durch Extraction mit Aether als ein allmählich krystallinisch erstarrendes Oel erhalten. Es bildet wawellitförmige Krystallgruppen, schmilzt bei 79° C. und ist in Alkohol und Aether leicht löslich. Beim Erhitzen für sich wird es

zersetzt. Beim Erhitzen mit Salzsäure zerfällt es in Valeriansäure und Oroselin: geht beim Kochen mit Säuren in Oroselin und Valeriansäure über.

$$C_{24}H_{30}O_7 = C_{14}H_{10}O_3 + 2(C_5H_{10}O_2)$$

Athamanthin Oroselin Valeriansäure

Dieselbe Zersetzung erleidet es durch Schwefelsäure.

Oroselin: $C_{14}H_{10}O_3$, ist eine in farblosen Krystallen sich ausscheidende, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether schwer lösliche Verbindung. Es ist nicht-flüchtig, und verwandelt sich beim Kochen mit Wasser unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser in Oroselon: $C_{14}H_{12}O_4$, einen leicht löslichen, krystallisirbaren Körper. Mit Salpetersäure behandelt, giebt Athamanthin eine Nitroverbindung: $C_{24}H_{27}(NO_2)_3O_7$. Oroselin.

Laserpitin: $C_{24}H_{36}O_7$. Ist in der Wurzel von *Laserpitium latifolium* enthalten, und wird daraus durch Weingeist ausgezogen. Laserpitin.

Farblose, geruch- und geschmacklose rhombische Prismen, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, sowie in Chloroform. Sie schmelzen bei 114° und sublimiren, stärker erhitzt, unzersetzt. Bei der Behandlung mit Kalihydrat zerfällt es in Angelicasäure und einen harzartigen Körper von pfefferartigem Geruch (Laserol) nach der Gleichung:

$$C_{24}H_{36}O_7 + H_2O = C_{14}H_{22}O_4 + 2(C_5H_8O_2)$$

Laserpitin Laserol Angelicasäure

Peucedanin. Imperatorin: $C_{24}H_{24}O_6$. Wird aus der Wurzel von *Peucedanum officinale* und *Imperatoria Ostruthium* gewonnen. Kleine, farblose, bei 75° C. schmelzbare Prismen, in Wasser wenig löslich. Beim Kochen mit Alkalien zerfällt es unter Wasseraufnahme in Angelicasäure und Oroselon: Peucedanin zerfällt beim Kochen mit Alkalien in Angelicasäure und Oroselon.

$$C_{24}H_{24}O_6 + 2H_2O = 2(C_5H_8O_2) + C_{14}H_{12}O_4$$

Peucedanin Angelicasäure Oroselon

Pikrotoxin: $C_{12}H_{14}O_5$. Dieser in den sogenannten Kokkelkörnern: den Früchten von *Menispermum Cocculus*, vorkommende Bitterstoff wird daraus durch kochenden Alkohol, oder durch Kochen mit salzsäurehaltigem Wasser ausgezogen. Farblose, glänzende Blättchen, die einen unerträglich bitteren Geschmack besitzen und in heissem Wasser, in Alkohol und Aether löslich sind. Die Lösungen reduciren alkalische Kupferoxydlösungen. Das Pikrotoxin ist äusserst giftig und wirkt schon in kleiner Dosis Schwindel erregend. Es ist der wirksame Bestandtheil der Kokkelskörner. Pikrotoxin ist sehr giftig.

Santonin: $C_{15}H_{18}O_3$. Ist im Wurmsamen: den Blumenköpfen von *Artemisia santonica* s. *Vahliana*, dessen wirksamer Bestandtheil das Santonin ist, enthalten. Man gewinnt es daraus, indem man den Wurmsamen mit Kalkmilch auskocht und den Auszug durch Salzsäure fällt. Es krystallisirt in perlmutterglänzenden Prismen, die farb- und geruchlos sind und schwach bitter schmecken und sich am Lichte rasch gelb färben, wobei sie nicht selten zerspringen. Die Krystalle erleiden dabei we- Santonin ist der wirksame Bestandtheil des Wurmsamens.

der eine Gewichtsveränderung, noch eine Aenderung der Zusammensetzung. Das Santonin schmilzt bei 168° C. und erstarrt krystallinisch; wird es plötzlich abgekühlt, so erstarrt es amorph. Beim Erhitzen sublimirt es zum Theil unzersetzt. Es ist wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Es zeigt schwach saure Eigenschaften und löst sich in Alkalien zu wenig beständigen salzartigen Verbindungen auf. Die Farbe einer alkoholischen Kalilösung ist vorübergehend carminroth.

Cantharidin

Cantharidin: $C_5 H_6 O_2$? Das Cantharidin findet sich in verschiedenen Insecten der Gattung Lytta, insbesondere aber in den spanischen Fliegen oder *Canthariden* (*Meloë vesicatorius*), deren wirksamen, blasenziehenden Bestandtheil es darstellt. Aus den Canthariden durch Weingeist oder Aether ausgezogen, krystallisirt es nach dem Verdunsten der Lösung in farb- und geruchlosen kleinen Tafeln, die bei 210° C. schmelzen und in Nadeln sublimiren. In Wasser und kaltem Weingeist löst es sich nicht, wohl aber in kochendem Alkohol und in Aether. Auch in concentrirter Schwefelsäure ist es ohne Zersetzung löslich und wird aus dieser Lösung durch Wasser wieder gefällt. In Alkalien löst es sich ebenfalls auf. Innerlich wirkt es als heftiges Gift, bewirkt Magenentzündung und wirkt ausserdem sehr reizend auf das Harn- und Geschlechtssystem; äusserlich, auf die Haut gebracht, zieht es Blasen. (Daher die Anwendung der Canthariden als *Emplastrum*, *Tinctura Cantharidum* etc. als *Vesicans*.)

ist der wirksame Bestandtheil der Canthariden.

Larixin.

Larixin: $C_{10} H_{10} O_5$. Ist in der Rinde des Lerchenbaumes (*Pinus Larix*) enthalten und wird daraus durch Destillation des wässerigen, bis zur Syrupconsistenz verdunsteten Extracts gewonnen und durch Sublimation gereinigt. Grosse farblose, der Benzoësäure ähnliche Krystalle, schon bei 93° C. sublimirend und bei 153° C. schmelzend, von schwach bitterem adstringirendem Geschmack. Leicht löslich in kochendem Wasser und in Alkohol, schwieriger in Aether. Eisenoxydsalze färben die Lösung schön purpurroth. Bei der Oxydation des Larixins durch Salpetersäure entsteht Oxalsäure.

Umbelliferon.

Umbelliferon: $C_6 H_4 O_2$. Dieser dem Chinon isomere Körper entsteht bei der trockenen Destillation zahlreicher Harze aus der Familie der Umbelliferen, namentlich auch des Galbanums, sowie bei der trockenen Destillation des eingedampften alkoholischen Extracts der Seidelbastrinde. Grosse, farblose, rhombische Prismen, leicht löslich in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung zeigt ähnlich dem Aesculin in ausgezeichnetem Grade die Erscheinung der Fluorescenz. Das Umbelliferon ist geschmacklos, schmilzt erst bei 240° C., sublimirt aber schon vor dem Schmelzen. Es reducirt die Oxyde edler Metalle, nicht aber Kupferoxyd. Mit Aetzkali geschmolzen liefert es Resorcin, mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung behandelt Umbellsäure.

Es steht jedenfalls zu den aromatischen Verbindungen in nächster Beziehung.

Gentianin: $C_{14}H_{10}O_5$. Bestandtheil der Wurzel von *Gentiana lutea*. Feine hellgelbe Prismen, ohne Geschmack, nahezu unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, in Alkalien mit intensiv gelber Farbe löslich. Partiell sublimirbar. Verhält sich als schwache Säure und geht mit Alkalien Verbindungen ein, die schon durch Kohlensäure zersetzt werden. Gentianin.

Helenin: $C_{21}H_{28}O_3$. Bestandtheil der Wurzel von *Inula Helenium*. Farblose vierseitige Prismen, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, bei 72° schmelzend und bei stärkerem Erhitzen sich zersetzend. Helenin.

Columbin: $C_{21}H_{22}O_7$, neben Berberin in der Columbowurzel (von *Cocculus palmatus*) enthalten. Farblose, bitter schmeckende Krystalle. Columbin.

Quassiïn: $C_{10}H_{12}O_3$, der bittere Bestandtheil in dem Holze von *Quassia amara* und *excelsa*. Intensiv bitter schmeckende, farblose Krystallblättchen, wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und leicht schmelzbar. Quassiïn.

Scoparin: $C_{21}H_{22}O_{10}$. Zugleich mit Sparteïn, einem Alkaloïde in *Spartium scoparium* enthalten. Kleine sternförmig gruppirte Krystalle, wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leichter löslich in kochendem Wasser und Alkohol. Von Alkalien wird es mit gelbgrüner Farbe gelöst. Mit Kalihydrat verschmolzen, liefert es Phloroglucin und Protocatechusäure. Scoparin.

Smilacin: $C_{18}H_{30}O_6$, in der Sassaparille (der Wurzel verschiedener Smilaxarten) enthalten. Feine, farblose Prismen, in kochendem Wasser zu einer schäumenden Flüssigkeit löslich, leicht löslich in kochendem Alkohol und in Aether. Smilacin.

Hämatoxylin: $C_{16}H_{14}O_6 + 3H_2O$, ist im Campeschenholze (Blauholze) von *Haematoxylon Campechianum* enthalten, und wird daraus am Besten durch Aether ausgezogen. Durchsichtige, glänzende, strohgelbe Säulen von süssem Geschmack, in kaltem Wasser wenig löslich, leicht in kochendem, und in Alkohol und Aether. Hämatoxylin.

Die wässerige Lösung wird durch den Sauerstoff der Luft nicht verändert; aber bei der Gegenwart der geringsten Menge Ammoniak wird sie roth, indem das Hämatoxylin dabei in die Ammoniakverbindung des Hämateïns übergeht. Das Hämateïn-Ammoniak, $C_{16}H_{12}O_6, 2NH_3$, stellt violett gefärbte mikroskopische Krystalle dar, die sich in Wasser mit purpurrother Farbe lösen. Die Lösung giebt mit Metalloxyden blaue und violette Lacke. Dieses geht an ammoniakhaltiger Luft in den Farbstoff Hämateïn über.

Wegen seines Verhaltens zu Ammoniak wird das Hämatoxylin als empfindliches Reagens auf Ammoniak angewendet.

Hämateïn: $C_{16}H_{12}O_6$. Aus dem Hämateïn-Ammoniak, der Verbindung, die sich bei Einwirkung ammoniakhaltiger Luft auf Hämatoxylin Hämateïn.

bildet, erhält man das Hämateïn durch Kochen der Lösung mit Essigsäure, wobei es sich als braunrother voluminöser Niederschlag ausscheidet, der beim Trocknen eine grüne Farbe mit metallischem Reflex annimmt, aber zerrieben ein rothes Pulver giebt. Das Hämateïn ist in Wasser, in Alkohol und in Aether löslich.

Ein dem Hämatoxylin ähnlicher Stoff: Brasilin, ist im Brasilien- und Fernambukholz enthalten.

Munjistin.

Munjistin: $C_{16}H_{12}O_6$, ist neben Purpurin (S. 545) im ostindischen Krapp enthalten. Krystallisirt in gelben Tafeln, welche in kochendem Wasser und Alkohol löslich sind, und löst sich in Alkalien mit carmoisinrother Farbe. Ist möglicher Weise ein Anthracenderivat. Es kann als Färbematerial benutzt werden. Färbt mit Alaun gebeizte Zeuge orangeroth, mit Eisensalzen gebeizte rothbraun.

Santalin.

Santalin: $C_{15}H_{14}O_5$. Bestandtheil des Sandelholzes (von *Pterocarpus santalinus*), welches zum Färben und als Zahnpulver häufig gebraucht wird, und wird daraus durch Extraction des Holzes mit Weingeist, Fällen des Auszuges mit Bleizucker, und Zersetzung des Niederschlages mit Schwefelsäure und Alkohol gewonnen. Das Santalin stellt schön rothe mikroskopische Krystalle dar, die in Wasser unlöslich, aber löslich in Alkohol, Aether und concentrirter Schwefelsäure sind. Die alkalischen Lösungen haben eine violette Farbe und geben mit Chlorcalcium einen violetten Lack. Auch mit Bleioxyd ist das Santalin verbindbar.

Carthamin.

Carthamin: $C_{14}H_{16}O_7$, ist der rothe Farbstoff des Safflorgelbes, der getrockneten Blumenblätter von *Carthamus tinctorius*. Wird aus dem mit Wasser erschöpften Safflor durch Soda ausgezogen, die Sodalösung mit Essigsäure neutralisirt, und dann durch Einlegen von Baumwolle das Carthamin darauf niedergeschlagen. Der Wolle entzieht man es abermals durch Sodalösung, und fällt es aus der Lösung durch Citronensäure. Nach dem Trocknen metallisch glänzendes, in dünnen Schichten purpurrothes Pulver, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Alkalien mit gelbrother Farbe. In diesen Lösungen sehr rasch veränderlich. Liefert mit Kalihydrat verschmolzen Paraoxybenzoësäure und Oxalsäure.

Die flüssige Schminke (*rouge vert*), und die rothen Schminkblätter (*rouge en feuille*) enthalten hauptsächlich Carthamin.

Euxanthinsäure, Euxanthon und Euxanthonsäure.

Euxanthinsäure: $C_{19}H_{16}O_{10}$. Unter dem Namen Purree kommt aus Indien und China ein gelber Farbstoff in den Handel, dessen Abstammung noch nicht mit Sicherheit bekannt ist. Das Purree aber besteht im Wesentlichen aus dem Magnesiumsalz der Euxanthinsäure. Die Säure selbst krystallisirt in gelben Prismen, ist wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich mit Basen zu gelbgefärbten Salzen. Beim Erhitzen zersetzt sie sich und liefert als Hauptzersetzungsproduct Euxanthon: $C_{13}H_8O_4$, gelbe Prismen. Durch Sal-

petersäure wird sie in Trinitroresorcin (S. 449) verwandelt. Das Euxanthon giebt mit Aetzkali geschmolzen, zunächst Euxanthonsäure: $C_{13}H_{10}O_5$, bei höherer Temperatur Hydrochinon.

Curcumin: $C_{10}H_{10}O_3$. Die Wurzel von *Curcuma longa* und *Curcuma rotunda* giebt an Aether und Benzol einen gelbrothen Farbstoff: das Curcumin ab. Dasselbe krystallisirt in orangegelben orthorhombischen Prismen, von schwach vanilleartigem Geruch, schmilzt bei 165° und zersetzt sich bei noch höherer Temperatur. In Wasser ist es nahezu unlöslich, leicht löslich dagegen in Alkohol und Aether, ziemlich schwierig in Schwefelkohlenstoff und Benzol in der Wärme. In kaustischen und kohlensauren Alkalien löst es sich mit braunrother Farbe. Säuren fällen aus diesen Lösungen das Curcumin als gelbes Pulver. Auch durch Borsäure geht die Farbe des Curcumins in Braunroth über und diese Färbung verschwindet durch verdünnte Säuren nicht, während die durch kaustische und kohlensaure Alkalien hervorgerufene braune Färbung durch verdünnte Säuren wieder aufgehoben wird. Taucht man gelbes Curcumapapier in eine Borsäurelösung, so nimmt es nach dem Trocknen eine orangerothe Färbung an; taucht man es dann in eine alkalische Lösung, so färbt es sich schön blau. Auf diese Eigenschaft gründet sich die Anwendung der Curcuma zu Reagenspapieren (Curcumapapier), die man durch Eintauchen ungeleimten Papieres in einen weingeistigen Auszug der Curcuma und Trocknen erhält, und zur Constatirung alkalischer Reaction, sowie der Borsäure, in bekannter Weise anwendet. Curcumin; dient zur Bereitung des Curcumapapiers.

Carotin: $C_{18}H_{24}O$? Ist in kleinen Krystallen in den Zellen der gelben Rüben abgelagert. Durch Weingeist ausgezogen und umkrystallisirt, stellt es kleine rothbraune Würfel dar, von veilchenartigem Geruch, bei 168° schmelzend, unlöslich in Wasser, schwerlöslich in Alkohol. Ausserdem enthalten die gelben Rüben noch Hydrocarotin: $C_{18}H_{30}O$, grosse rhombische, in Aether lösliche Tafeln. Carotin.

Chlorophyll. Blattgrün. Unter dieser Benennung versteht man den verbreitetsten Farbstoff des Pflanzenreichs, den grünen Farbstoff der Blätter und aller grünen Pflanzentheile überhaupt. Derselbe ist innerhalb der Zellen, in Gestalt der sogenannten Chlorophyllkörner abgelagert. Durch Alkohol und Aether wird er den grünen Pflanzentheilen entzogen. Die so erhaltenen Lösungen erscheinen bei durchfallendem Lichte grün, bei reflectirtem roth, fluoresciren sehr stark und geben vor den Spalt des Spectroskops gebracht, bei mässiger Concentration vier Absorptionsstufen im Roth, im Orange, im Gelb und im Grün, von welchen der zwischen B und C der stärkste ist. Bei sehr verdünnten Lösungen zeigen sich im Blau bis Violett drei Absorptionsstreifen zwischen F und G. Auch Salzsäure entzieht den grünen Pflanzentheilen einen grünen Farbstoff. Chlorophyll.

Durch das Sonnenlicht werden die Lösungen des Chlorophylls gelb gefärbt, ebenso wird seine salzsaure Lösung durch metallisches Zink ver-

ändert; nimmt man jedoch das metallische Zink heraus, und dampft die Lösung ab, so färbt sie sich wieder grün. Durch Salpetersäure wird Chlorophyll ebenfalls entfärbt. Schüttelt man eine alkoholische Chlorophylllösung mit käuflichem Benzol, so löst sich in letzterem ein grüner Farbstoff auf, der einen Stich ins Blaue zeigt, während im Alkohol ein goldgelber Farbstoff gelöst bleibt. Die Spectra dieser beiden Pigmente ergeben, dass das Chlorophyllspectrum eine Combination der Spectra des blaugrünen und des gelben Farbstoffs ist, und demnach das Chlorophyll ein Gemenge von mindestens zwei Farbstoffen ist, einem blaugrünen und einem gelben, von welchem letzterer mit dem in etiolirten Pflanzen enthaltenen Leucophyll, und dem in Blumen und Früchten enthaltenen Anthoxanthin identisch zu sein scheint. Auch durch concentrirte Salzsäure und Aether wird das Chlorophyll in einen gelben in den Aether übergehenden, und einen blauen von der Salzsäure aufgenommenen Farbstoff zerlegt. Werden beide Farbstoffe wieder zusammen in Alkohol gelöst, so erhält man wieder eine grüne Lösung.

Neunter Abschnitt.

Aetherische Oele.

Der Begriff der ätherischen Oele ist kein chemischer, sondern ein pharmaceutischer und technischer, indem unter dieser Bezeichnung chemisch differente organische Verbindungen zusammengefasst werden, deren gemeinsames Band nur gewisse mehr äusserliche und zunächst physikalische Charaktere sind. Aetherische Oele nennt die Pharmacie und Technik alle diejenigen organischen Verbindungen, die beim Erhitzen gewisser Pflanzen oder Pflanzentheile mit Wasser sich mit den Wasserdämpfen verflüchtigen, und die charakteristischen Gerüche solcher Pflanzen bedingen. Sie sind in den verschiedensten Pflanzen nachgewiesen, doch sind gewisse Pflanzenfamilien durch einen besonderen Reichthum an ätherischen Oelen ausgezeichnet, so namentlich die *Labiaten*, *Umbelliferen* und *Cruciferen*, von welchen letztere vorzugsweise schwefelhaltige, sehr übelriechende ätherische Oele liefern. Je heisser das Klima und je sonniger der Standort, desto reicher an ätherischen Oelen sind gewöhnlich die Pflanzen. Die allgemeinen Charaktere der ätherischen Oele sind folgende: **Allgemeine Charaktere.**

Theils flüssig, theils fest, die letzteren leicht schmelzbar, alle aber flüchtig, d. h. ohne Zersetzung destillirbar. Ihre Siedepunkte liegen im Allgemeinen ziemlich hoch und weit über jenem des Wassers; demungeachtet aber gehen sie, wenn sie mit Wasser erhitzt werden, mit den Wasserdämpfen über. Auf dieser Eigenschaft beruht eine Methode ihrer Gewinnung. Alle ätherischen Oele besitzen einen durchdringenden lange haftenden Geruch, der mehr oder weniger angenehm ist. Die Gerüche unserer Parfüms und Gewürze, und wohl auch der Blumen sind von ihrer Gegenwart abhängig. Sie haben einen brennenden Geschmack, ein bedeutendes Lichtbrechungsvermögen, lenken den polarisirten Lichtstrahl ab und machen, wenn sie flüssig sind, Papier und Zeuge vorübergehend durchscheinend. Von dieser Eigenschaft, von ihrer häufig öligen Consistenz, sowie von ihrer Flüchtigkeit leitet sich der Name flüchtige Oele

ab (zum Unterschied von den fetten Oelen, mit denen sie aber sonst gar nichts gemein haben). Die meisten sind leichter als Wasser, darin gar nicht, oder nur sehr wenig löslich, ertheilen aber selbem ihren Geruch und Geschmack; in Alkohol, Aether, Chloroform und fetten Oelen sind sie leicht löslich; sie sind ferner ein gutes Lösungsmittel für viele pflanzliche Stoffe. Alle ätherischen Oele sind brennbar und brennen, meist schon ohne Docht, mit leuchtender russender Flamme. Frisch dargestellt, sind viele farblos, werden aber bald gelb, einige sind aber auch schon durch eine bestimmte Farbe ausgezeichnet. An der Luft nehmen sie Sauerstoff auf und verdicken sich dabei, indem sie in Harze übergehen (verharzen), oder sie verwandeln sich durch Oxydation in krystallisirbare Säuren. Viele endlich sind ganz eminente Ozonträger.

Chemische Zusammensetzung.

Ihrer chemischen Zusammensetzung nach unterscheidet man zwischen sauerstofffreien: Kohlenwasserstoffen, zwischen sauerstoffhaltigen aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, bestehenden, und zwischen schwefelhaltigen ätherischen Oelen. Viele davon sind ihrer chemischen Constitution nach noch ganz unbekannt, andere, dagegen sind als Aldehyde (Bittermandelöl, Zimmtöl, Cuminol, Spiräaöl), als zusammengesetzte Aether (Gaultheriaöl), als Phenole (Thymol), oder auch wohl als Sulfäther (Knoblauchöl, Senföl) erkannt. Diejenigen ätherischen Oele, deren Constitution bekannt ist, haben wir bereits bei diesen und im Systeme abgehandelt, wir haben es daher nur mehr mit jenen zu thun, über deren chemische Constitution bestimmte Ansichten nicht gewonnen sind.

Die natürlich vorkommenden ätherischen Oele sind meist Gemenge.

So wie die ätherischen Oele in der Natur vorkommen, sind sie übrigens keine reine chemische Verbindungen, sondern Gemenge solcher und zwar gewöhnlich eines sauerstofffreien und eines sauerstoffhaltigen Oeles. Zuweilen lassen sich diese Gemengtheile durch fractionirte Destillation trennen. Setzt man die ätherischen Oele einer niederen Temperatur aus, so scheidet sich oft ein fester krystallinischer Stoff aus. Man nennt die aus den Oelen durch Abkühlung sich ausscheidenden festen Gemengtheile Stearoptene, die flüssig bleibenden Eläoptene. Zuweilen haben die Stearoptene dieselbe Zusammensetzung wie die Eläoptene, in anderen Fällen aber zeigen sie verschiedene Zusammensetzung. Auch pflegt man wohl alle festen ätherischen Oele überhaupt Stearoptene zu nennen.

Stearoptene und Eläoptene.

Gewinnung der ätherischen Oele.

Gewinnung der ätherischen Oele. Die gewöhnlichste Methode der Gewinnung der ätherischen Oele des Pflanzenreiches besteht darin, die aromatischen Pflanzentheile mit Wasser aus Destillirblasen mit doppeltem Boden (um das Anbrennen zu verhindern) der Destillation zu unterwerfen. Mit den Wasserdämpfen gehen die ätherischen Oele über und werden auf mechanische Weise von dem Wasser getrennt. Das mit übergehende Wasser ist etwas opalisirend und zeigt Geruch und Geschmack des betreffenden ätherischen Oels. Diese Wässer finden unter der verwirrenden Bezeichnung „*Aquae destillatae*", z. B. *Aq. destill. Valerianae*, in der Pharmacie Anwendung (*Aqua Laurocerasi, Amygdalar. amarar.*).

Aquae destillatae.

Einige ätherische Oele werden durch blosses Auspressen der betreffenden Pflanzentheile gewonnen, so z. B. das *Ol. Cortic. Aurantor., Citri* u. a. m. Aetherische Oele, die mit Harz und anderen Stoffen vermischt vorkommen, gewinnt man wohl auch auf die Weise, dass man die betreffenden Pflanzentheile mit Alkohol oder Aether auszieht, und die Auszüge dann destillirt.

Anwendung der ätherischen Oele. Die ätherischen Oele finden in der Pharmacie und Technik eine ausgedehnte Anwendung. Sie dienen als Heilmittel, als Geruchs- und Geschmackscorrigentia um Arzneien zu aromatisiren, namentlich in Form der sogenannten Oelzucker oder *Elaeosacchara*. Unter dieser Bezeichnung versteht man in der Pharmacie mit Zucker abgeriebene ätherische Oele. Die ätherischen Oele sind ferner die Hauptbestandtheile unserer Parfüms, sie dienen zur Bereitung der Liqueure, Esprits und anderer aromatischer Getränke. Auch als Lösungsmittel finden einige Anwendung. Wegen des hohen Preises derselben sind sie Verfälschungen sehr ausgesetzt. Die gewöhnlichsten sind die mit fetten Oelen, mit Alkohol und mit anderen billigeren ätherischen Oelen. Elaeosacchara.

1. Camphene. Terpene.

Mit diesem Namen bezeichnet man eine Reihe sauerstofffreier ätherischer Oele, deren Zusammensetzung in der Formel: C_5H_8 ihren einfachsten Ausdruck findet. Die hierher gehörigen Kohlenwasserstoffe sind entweder isomer oder polymer. Einige davon bilden mit Wasser krystallisirbare Hydrate, mit Chlorwasserstoffsäure theils feste und theils flüssige Verbindungen. Camphene.

Terpentinöl: $C_{10}H_{16}$. Man gewinnt dieses Oel durch Destillation des Terpentins (s. d. bei den Harzen) mit Wasser und Rectification des mit den Wasserdämpfen übergehenden Oels über Kalk und Chlorcalcium. Terpentinöl.

Farbloses, durchsichtiges, stark lichtbrechendes Oel von eigenthümlichem, unangenehmem Geruch und brennendem Geschmack. Sein specifisches Gewicht ist 0,864 und sein Siedepunkt liegt bei 160° C. In Wasser löst es sich kaum auf, doch nimmt dieses seinen Geruch an, auch in wässerigem Alkohol ist es nur wenig löslich, leicht dagegen in absolutem Alkohol, in Aether, in fetten Oelen und in concentrirter Essigsäure. Das Terpentinöl ist ein gutes Lösungsmittel für viele theils organische, theils anorganische Stoffe, so namentlich auch für Schwefel und Phosphor. Es ist ferner ein ausgezeichneter Ozonträger und enthält, wenn es alt ist, so viel Ozon, dass alle für Letzteres charakteristischen Reactionen damit angestellt werden können. Wenn man es bei Winterkälte längere Zeit unter öfterem Umschütteln der Sonne aussetzt, nimmt es ebenfalls reichlich Ozon auf. Dass Korke, mittelst welchen Flaschen, die Terpentinöl enthalten, verstopft werden, an der Innenseite gebleicht erscheinen, rührt von dem Ozon her. Längere Zeit der Luft ausgesetzt, verharzt es und enthält dann zugleich Ameisensäure.

Das Oel aus verschiedenen Terpentinsorten gewonnen, zeigt eine gewisse Abweichung seiner Eigenschaften. So dreht das französische Ter-

pentinöl (von *Pinus maritima*) die Polarisationsebene des Lichtes nach links, während das englische (von *Pinus Australis*) dextrogyr ist.

Hydrate des Terpentinöls. Das Terpentinöl verbindet sich mit Wasser in verschiedenen Verhältnissen zu den sogenannten Terpentinölhydraten.

Die wichtigeren sind:

Terpin. Terpin, Terpentincamphor: $C_{10}H_{16} + 3H_2O$ oder $C_{10}H_{20}O_2, + H_2O$, bildet sich bei längerer Einwirkung von Wasser auf Terpentinöl, reichlicher und sicherer aber, wenn man 8 Thle. Terpentinöl, 2 Thle. Salpetersäure und 1 Thl. Alkohol mischt, und in flachen Gefässen an der Luft stehen lässt. Das Terpin stellt grosse, farblose, rhombische Krystalle dar, die in kochendem Wasser, Alkohol, Aether und fetten Oelen löslich sind. Die Krystalle enthalten noch 1 Mol. Krystallwasser, welches sie schon unter 100° C., indem sie schmelzen, verlieren; bei höherer Temperatur sublimiren sie unzersetzt. Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure liefern krystallisirbare Verbindungen von der allgemeinen Formel: $C_{10}H_{18}Cl_2$. Essigsäure liefert unter günstigen Bedingungen einfach essigsauren Terpinäther: $C_{10}H_{18}O, C_2H_4O_2$.

Flüssiges Terpentinölhydrat. Flüssiges Terpentinölhydrat: $C_{10}H_{16} + H_2O = C_{10}H_{18}O$, bildet sich unter nicht näher präcisirten Verhältnissen auf ähnlichem Wege wie das Terpin, als ölige die Polarisationsebene nach links ableitende Flüssigkeit. Setzt man zur Auflösung des festen Terpins eine Spur einer Säure, so verwandelt es sich in Terpinol: $C_{20}H_{34}O$, eine ölige, hyacynthenähnlich riechende Flüssigkeit von 168° Siedepunkt.

Terpinol.

Leitet man in Terpentinöl salzsaures Gas, so wird eine bedeutende Menge davon absorbirt. Es scheiden sich Krystalle ab, die aus Alkohol umkrystallisirt, farblose glänzende Nadeln von der Formel: $C_{10}H_{16}, HCl$ bilden und salzsaures Terpentinöl, oder auch wohl künstlicher Camphor genannt werden. Die Krystalle sind unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, schmelzen bei 115°, lassen sich nicht ohne partielle Zersetzung destilliren und liefern, mit Kalk der Destillation unterworfen, ein Oel, welches fast in allen Eigenschaften und in der Zusammensetzung mit dem Terpentinöl vollständig übereinstimmt, aber auf polarisirtes Licht ohne Einwirkung ist, während das Terpentinöl den polarisirten Lichtstrahl (je nach seiner Abstammung, bald nach rechts und bald nach links) ablenkt. Man hat dieses Oel Camphilen genannt. Das bei dem Einleiten des Chlorwasserstoffgases in Terpentinöl flüssig Bleibende enthält eine mit dem salzsauren Terpentinöl isomere flüssige Verbindung, welche mit Kalk destillirt, ebenfalls ein dem Terpentinöl isomeres Oel, das Terebilen, liefert.

Salzsaures Terpentinöl.

Camphilen.

Terebilen.

Wenn Salzsäuregas endlich in eine alkoholische Lösung von Terpentinöl geleitet wird, so bildet sich eine Verbindung von der Formel: $C_{10}H_{16}, 2HCl$.

Aus zahlreichen Thatsachen ergiebt sich, dass der im Terpentinöl enthaltene Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{16}$, schon in den verschiedenen Sorten

des Oeles verschieden, bei chemischen Einwirkungen durch moleculare Umlagerung in isomere, oder vielleicht polymere Camphene übergeht, die zum Theil durch chemische, namentlich aber durch physikalisch-optische Eigenschaften sich unterscheiden. Sie sind unter den Namen Terecamphen, Austracamphen, Tereben, Colophen, Polytereben, Terebilen, Camphilen beschrieben.

Bei anhaltendem Kochen mit verdünnter Salpetersäure liefert das Terpentinöl Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Oxalsäure, Toluylsäure, Terephtalsäure, Camphoronsäure und die nachstehend beschriebenen zwei Säuren:

Terebinsäure: $C_7H_{10}O_4$, in Alkohol und Aether lösliche, prismatische, bei 168° schmelzende Krystalle. Beim Erhitzen liefert die Terebinsäure die der Buttersäure sehr ähnliche, bei 210° C. siedende Brenzterebinsäure: $C_6H_{10}O_2$. (Vergl. S. 220.) Terebinsäure.

Terebentilsäure: $C_8H_{10}O_2$, talgartige Masse von schwachem Bocksgeruch, bei 90° C. schmelzend und bei 250° C. destillirend; die Säure stellt sich in ihren Eigenschaften zwischen die Caprylsäure und die Toluylsäure, sie bildet zum Theil krystallisirbare Salze. Diese Säure entsteht auch, wenn Terpin dampfförmig über erhitzten Natronkalk geleitet wird. Terebentilsäure.

Wird Terpentinöl in rauchende Salpetersäure, oder ein Gemisch von Salpeter-Schwefelsäure gegossen, so findet augenblickliche Entzündung statt.

Durch die geregelte Einwirkung von Chlor auf Terpentinöl entstehen chlorhaltige Substitutionsproducte, die zähe, camphorartig riechende Flüssigkeiten darstellen. Durch Schwefelsäure erleidet das Terpentinöl mehrere isomere Umwandlungen. Unter Anderem entsteht dabei das Colophen, welches auch bei der Destillation des Colophoniums erhalten wird.

Das Terpentinöl wird als Heilmittel innerlich und in der Form seiner Dämpfe inhalirt angewendet. Innerlich wirkt es als Reizmittel besonders auf das Harnsystem, und ertheilt dem Harn einen veilchenartigen Geruch. Ausgedehnter sind seine Anwendungen in der Technik. Es dient zur Bereitung der Harzfirnisse, als Verdünnungsmittel für Oelfarben und für andere Zwecke mehr. Ueber Kalk rectificirt und mit Weingeist vermischt, stellt es das sogenannte Camphin oder Camphen dar, welches in Lampen gebrannt wird. Anwendungen des Terpentinöls. Camphin.

Zu den Camphenen gehören ausserdem noch folgende ätherische Oele:

Citronenöl, *Ol. Cort. Citri.* Durch Auspressen der Citronenschalen gewonnen, von dem lieblichen Geruch der Citronen. Bergamottöl, *Ol. Bergamottae.* Durch Auspressen der Schalen der Bergamottcitrone (*Citrus media bergamotta*) gewonnen. Von lieblichem Geruch. Findet in der Parfümerie und Pharmacie vielfache Anwendung. Pomeranzenöl, *Ol. Cort. Aurantiorum.* Durch Auspressen der Orangenschalen dargestellt. Findet in der Pharmacie u. s. w. Anwendung.

Wachholderöl. Templinöl. Camphoröl. Copaivaöl. Galbanumöl.

Wachholderöl, *Ol. Juniperi.* Durch Destillation der grünen Beeren mit Salzwasser erhalten. Templinöl, *Ol. templinum.* Aus den Zapfen der Weisstanne durch Destillation mit Wasser gewonnen und dem Terpentinöl sehr ähnlich. Damit sehr nahe verwandt, wo nicht identisch ist das aus der Krummföhre (*Pinus Pumilio*) gewonnene ätherische Oel, so wie das aus *Pinus Abies* gewonnene. Camphoröl, *Ol. Camphorae.* Der flüssige Theil des aus *Dryobalanops Camphora* ausfliessenden zähen Saftes. Copaivaöl, *Ol. Copaivae.* Durch Destillation des Copaivabalsams mit Wasser dargestellt. Galbanumöl, *Ol. Galbani.* Durch Destillation des Galbanums, eines Schleimharzes (s. unten), mit Wasser gewonnen.

Rosenöl, *Ol. Rosarum.* Im Orient aus mehreren stark riechenden Rosen (*Rosa centifolia*) durch Destillation mit Wasser gewonnen. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur fest (Rosenölstearopten) und schmilzt bei + 35°.

Camphene sind ferner neben sauerstoffhaltigen Verbindungen enthalten in den ätherischen Oelen des Kümmels, der Petersilie, Fenchelsamen, Cubeben, Meisterwurzel, Baldrianwurzel, Gewürznelken, des schwarzen Pfeffers, Hopfens u. a. m.

2. Sauerstoffhaltige ätherische Oele.

Dieselben sind, so wie sie gewonnen werden, meist Gemenge eines sauerstofffreien und eines sauerstoffhaltigen Oeles; bei der Destillation über Kali geht Ersteres gewöhnlich unverändert über, während Letzteres dadurch in eine Säure verwandelt, oder sonst verändert wird. Wir zählen diejenigen hierher gehörigen Oele auf, die in der Pharmacie, oder in der Technik Anwendung finden.

Zimmtöl.

Zimmtöl, ***Ol. Cinnamomi aeth.*** Durch Destillation der Rinde von *Laurus Cinnamomum* und *Laurus Cassia* mit Wasser gewonnen. Hellgelb, von starkem Zimmtgeruch, schwerer als Wasser. Ausgezeichneter Ozonträger. Sein Hauptbestandtheil ist der Aldehyd der Zimmtsäure. (Vergl. S. 501). Ausserdem enthält es einen Kohlenwasserstoff.

Anisöl.

Anisöl, ***Ol. Anisi.*** Durch Destillation der Anissamen mit Wasser gewonnen. In niederer Temperatur scheidet sich daraus das Anisstearopten: $C_{10}H_{12}O$, aus, perlmutterglänzende, bei 18° C. schmelzende Blättchen, die bei 220° C. sieden. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure geht es in anisylige und Anisylsäure über. (Vergl. S. 508).

Römisch-Kümmelöl.

Römisch-Kümmelöl, ***Ol. Cumini Cymini.*** Durch Destillation des Römisch-Kümmelsamens mit Wasser dargestellt. Seine Bestandtheile sind Cymol (vgl. S. 476), und Cuminol: der Aldehyd der Cuminsäure (S. 498).

Römisch-Kamillenöl.

Römisch-Kamillenöl, ***Ol. Anthemidis nobilis.*** Aus den römischen Kamillen dargestellt. Dieses Oel besteht aus einem Gemenge eines sauerstoffhaltigen und eines sauerstofffreien ätherischen Oeles. Wird es mit Kalihydrat erhitzt, so verwandelt sich das sauerstoffhaltige Oel in An-

likasäure (vgl. S. 219), während der Kohlenwasserstoff: $C_{10}H_{16}$, unverändert überdestillirt. Mit weingeistiger Kalilösung destillirt, liefert r sauerstoffhaltige Bestandtheil des Römisch-Kamillenöls Angelikaure und Angelikaalkohol. Das Oel ist daher wahrscheinlich eine sammengesetzte Aetherart.

Nelkenöl, *Ol. Caryophyllorum*. Dieses Oel ist in den Gewürznelken, den unentwickelten Blüthen von *Caryophyllus aromaticus*, enthalten d wird daraus durch Destillation mit Wasser gewonnen. Es ist ein Gemenge eines Camphens und eines sauerstoffhaltigen Oeles von schwach sauren Eigenschaften: $C_{10}H_{12}O_2$, welches daher auch Nelkensäure (Eugetinsäure) genannt wird (s. Eugenol S. 517). Nelkenöl.

Thymianöl, *Ol. Thymi vulgar.* Das Thymianöl scheidet in der Kälte ein Stearopten von der Formel: $C_{10}H_{14}O$ ab, Thymol, welches wir bereits S. 468 kennen gelernt haben. Neben dem Thymol ist im Thymianöl ein Kohlenwasserstoff von der Formel der Camphene, das Thymen, enthalten. Das Stearopten des Monardaöls scheint mit dem Thymol identisch zu sein. Thymianöl enthält das dem Phenol homologe Thymol. Thymen.

Pfeffermünzöl, *Ol. Menthae piperit.* Dieses Oel scheidet in der Kälte ein Stearopten ab, den sogenannten Menthencamphor (s. w. unten). Pfeffermünzöl.

Rautenöl, *Oleum Rutae.* Dieses Oel enthält Nonylmethylketon (vergl. S. 199). Rautenöl.

Spiräaöl, *Oleum Spiraeae.* Durch Destillation der Blüthen der *Spiraea ulmaria* gewonnen, ist es ein Gemenge von salicyliger Säure (vergl. S. 506) und einem indifferenten Oel. Spiräaöl.

Gaultheriaöl oder Wintergreenöl, *Oleum Gaultheriae.* Der Hauptbestandtheil dieses aus *Gaultheria procumbens* gewonnenen wohlriechenden Oeles ist Salicylsäuremethyläther (vgl. S. 505). Ausserdem enthält es einen Kohlenwasserstoff von der Formel der Camphene, das Gaultherilen: $C_{10}H_{16}$. Gaultheriaöl.

Geraniumöl, *Ol. Geranii ind.* Enthält Geraniol: $C_{10}H_{18}O$, eine bei 232 bis 233° siedende dickliche Flüssigkeit. Mit Kalihydrat verschmolzen liefert es Valeriansäure, ebenso mit Kaliumpermanganat behandelt. Chromsaures Kalium und Schwefelsäure geben Essigsäure, Valeriansäure und Bernsteinsäure. Geraniumöl.

Eucalyptusöl, das ätherische Oel aus *Eucalyptus globulus*, einem in Tasmanien heimischen, im südwestlichen Europa cultivirten Baume, enthält Eucalyptol: $C_{12}H_{20}O$, eine farblose, aromatisch riechende, bei 175° siedende Flüssigkeit. Eucalyptusöl.

Noch wenig studirt sind die nachstehenden sauerstoffhaltigen Oele:

Fenchelöl, *Ol. Faeniculi* und Esdragonöl: *Ol. Artemisiae Dracunculi,* durch Destillation des Fenchelsamens und der Blätter des Esdragons mit Wasser gewonnen; verhalten sich dem Anisöl analog und enthalten dasselbe Stea-

ropten wie letzteres. — Kümmelöl, *Oleum Carvi*. Aus den Samen von *Carvum Carvi*. Enthält neben einem sauerstofffreien Oele ein sauerstoffhaltiges: das Carvol, $C_{10}H_{14}O$, dem Thymol isomer. — Kamillenöl, *Oleum Chamomillae*. Aus den Blumen von *Matricaria Chamomilla* dargestelltes Oel von blauer Farbe. Wird bei 0° C. dickflüssig. — Pomeranzenblüthöl, *Oleum Flor. Aurantiorum*. Aus den Blüthen von *Citrus Aurantium*. — Sadebaumöl, *Oleum Sabinae*. Aus den Sadebaumspitzen (*Juniperus Sabina*). — Majoranöl, *Ol. Majorane*. Aus *Origanum Majorana*. — Lavendelöl, *Ol. Lavandulae*. Aus den Blüthen von *Lavandula angustifolia*. — Rosmarinöl, *Ol. Rosmarini*. Aus dem Kraut von *Rosmarinus officinalis*. — Salbeiöl, *Ol. Salviae*. Aus dem Kraut von *Salvia officinalis*. — Krausemünzöl, *Ol. Menthae crispae*. Aus dem Kraut von *Mentha crispa*. — Kalmusöl, *Ol. Calami*. Aus der Wurzel von *Acorus Calamus*. — Kajeputöl, *Ol. Cajeputi*. Aus den Blättern verschiedener Melaleucaarten. — Wermuthöl, *Ol. Absinthii*. Aus dem Kraut von *Artemisia Absinthium*. — Wurmsamenöl, *Ol. Cynae*. Aus dem Wurmsamen, *Semen Cynae*, den verkümmerten Blüthen von *Artemisia santonica*. — Sassafrasöl, *Ol. Sassafras*. Aus der Wurzel von *Laurus Sassafras*. — Cascarillaöl, *Ol. Cascarillae*. Aus der Rinde von *Croton Eleuteria*. — Macisöl, *Ol. Macidis*. Aus den Muskatblüthen, dem Samenmantel von *Myristica moschata*. — Asarumöl, *Ol. Asari*. Aus der Wurzel von *Asarum europaeum*. Enthält ein flüssig bleibendes Oel und ein Stearopten, das Asaron. — Baldrianöl, *Ol. Valerianae*. Aus der Wurzel von *Valeriana officinalis* und noch viele andere, deren Namen aufzuzählen, da sie keine praktische Anwendung finden, überflüssig erscheint.

3. Camphorarten.

Gewöhnlicher Camphor, Laurineencamphor, Japancamphor: $C_{10}H_{16}O$.

Gewöhnlicher Camphor.

Dieses bei gewöhnlicher Temperatur feste ätherische Oel, oder Stearopten ist in allen Theilen von *Laurus Camphora*, einem in China und Japan wachsenden Baume, namentlich reichlich aber in dessen Holze enthalten, und wird dort daraus durch Destillation mit Wasser gewonnen. In Europa wird es durch abermalige Sublimation gereinigt.

Der Camphor bildet farblose, durchscheinende, zähe Massen von durchdringendem, lange haftendem Geruch und brennendem Geschmack; doch kann er auch in wohlausgebildeten Krystallen gewonnen werden. Er ist leichter als Wasser, wenig löslich darin, geräth, auf Wasser geworfen, in rotirende Bewegung, und löst sich leicht in Alkohol, Aether und fetten Oelen. Auch in concentrirter Essigsäure löst er sich auf. Der Camphor schmilzt erst bei 175° C. und siedet bei 205° C.; er verdunstet aber auch schon bei gewöhnlicher Temperatur. Sein specifisches Gewicht wurde = 0,985 gefunden. Bei der Sublimation ebensowohl, wie beim Verdunsten seiner alkoholischen Lösungen scheidet er sich in wohlausgebildeten, stark lichtbrechenden, glänzenden Krystallen aus. Wegen seiner Zähigkeit lässt er sich nur schwierig pulvern, leichter gelingt dies, wenn er mit etwas Alkohol abgerieben wird. Von pharmaceutischem Interesse ist es, dass die Löslichkeit des Quecksilbersublimats

in Alkohol durch einen Zusatz von Camphor erhöht wird. Der Camphor ist sehr brennbar. Seine alkoholische Auflösung lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab.

Bei der Destillation mit Chlorzink liefert er Cymol, Toluol, Xylol, Pseudocumol und Mesitylen. Bei der Destillation mit Phosphorpentasulfid spaltet er sich in Wasser und Cymol; beim Erhitzen mit Phosphorchlorid entstehen zwei Chlorverbindungen, $C_{10}H_{15}Cl$ und $C_{10}H_{16}Cl_2$, die unter Verlust von Salzsäure leicht in Cymol übergehen. Alle diese Umsetzungen weisen auf eine nahe Beziehung des Camphors zu den aromatischen Verbindungen hin. Nahe Beziehung desselben zu den aromatischen Verbindungen.

Brom liefert Bromcamphor: $C_{10}H_{15}BrO$ und Dibromcamphor: $C_{10}H_{14}Br_2O$. Unterchlorige Säure liefert Chlorcamphor. Behandelt man Chlorcamphor mit alkoholischer Kalilauge, so verwandelt er sich in Oxycamphor: $C_{10}H_{16}O_2$, nach der Gleichung: $C_{10}H_{15}ClO + KHO = C_{10}H_{16}O_2 + KCl$. Der mit Camphinsäure isomere Oxycamphor stellt in Alkohol lösliche kleine weisse Krystallnadeln dar, die bei 137° schmelzen, in höherer Temperatur unzersetzt sublimiren und sich schon beim Kochen mit Wasser partiell verflüchtigen. Er besitzt einen camphorähnlichen Geruch. Oxycamphor.

Erhitzt man ihn in zugeschmolzenen Röhren mit Kalihydrat oder lässt man auf eine Lösung von Camphor in Steinöl Kalium einwirken, so verwandelt er sich unter Aufnahme von Wasser, in letzterem Falle unter gleichzeitiger Bildung von Borneol (s. unten), in eine einbasische krystallisirbare Säure, die

Campholsäure: $C_{10}H_{18}O_2$. Dieselbe stellt weisse, in Alkohol und Aether lösliche Krystalle dar, welche bei 80° C. schmelzen, und bei 250° C. sublimiren. Campholsäure.

Behandelt man ihn mit Salpetersäure, so verwandelt er sich in salpetersauren Camphor, Camphorsäure und Camphoronsäure (s. unten).

Lässt man auf eine Lösung von Camphor in Toluol Natrium einwirken, so scheidet sich eine gelbliche, aus Natrium, Camphor und Natriumborneol bestehende Masse aus. Wird darauf Kohlensäure eingeleitet und Wasser zugesetzt, so scheidet sich Borneol ab, und die wässerige Lösung enthält das Natriumsalz der

Camphocarbonsäure: $C_{11}H_{16}O_3$. Aus der Lösung durch Salzsäure abgeschieden, kleine farblose Krystalle, bei 118 bis 119° schmelzend, sich aber bei dieser Temperatur bereits in Camphor und Kohlensäure spaltend. In Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich. Camphocarbonsäure.

Camphorsäure: $C_{10}H_{16}O_4$. Farblose, durchsichtige, kleine rhombische Säulen, ohne Geruch und von schwach saurem Geschmack, bei 62,5° C. schmelzend, in höherer Temperatur in Wasser und Camphorsäureanhydrid zerfallend. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem Camphorsäure.

und in Alkohol und Aether. In alkoholischer Lösung dreht sie die Polarisationsebene nach rechts.

Die Camphorsäure ist eine zweibasische Säure und bildet mit 2 At. Metall neutrale, mit 1 At. Metall saure Salze. Die neutralen Salze der Alkalimetalle sind leicht löslich. Die meisten Salze sind krystallisirbar. Das Calciumsalz giebt beim Erhitzen Phoron: $C_9H_{14}O$, eine bei 208⁰ siedende Flüssigkeit.

Phoron.

Mit Kalihydrat geschmolzen liefert sie flüchtige fette Säuren.

Man erhält die Camphorsäure durch Behandlung von Laurineencampher mit concentrirter Salpetersäure in der Wärme.

Linkscamphorsäure.

Linkscamphorsäure. Bei der Oxydation des linksdrehenden Matricariacamphors (s. unten) mit Salpetersäure erhält man eine Camphorsäure, welche die Polarisationsebene ebenso stark nach links ablenkt, wie die gewöhnliche Camphorsäure nach rechts. In ihren sonstigen Eigenschaften kommt sie mit letzterer überein. Verdunstet man gleiche Gewichtsmengen rechts- und linksdrehender Camphorsäure, so erhält man die optisch inactive Paracamphorsäure. Dieselbe ist schwieriger löslich wie die beiden anderen, schwieriger in Krystallen zu erhalten und ohne Wirkung auf das polarisirte Licht. Auch durch Oxydation des optisch unwirksamen Lavendelcamphors mit Salpetersäure erhält man optisch unwirksame Paracamphorsäure.

Paracamphorsäure.

Camphoronsäure.

Camphoronsäure: $C_9H_{12}O_5 + H_2O$, eines der Producte der Einwirkung der Salpetersäure auf Camphor, ist in den Mutterlaugen von der Krystallisation der Camphorsäure enthalten, und stellt weisse, mikroskopische Nadeln dar, löslich in Wasser, Weingeist und Aether, unlöslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff. Schmilzt bei 115⁰, bei höherer Temperatur destillirbar, reagirt und schmeckt stark sauer und ist dreiwerthig und zweibasisch. Liefert zum Theil krystallisirbare Salze. Das Kalksalz liefert bei der Destillation mit überschüssigem Kalk ein Keton der Formel $C_7H_{12}O$.

Mit Aetzkali verschmolzen liefert die Camphoronsäure Buttersäure und Kohlensäure. Mit 1 Mol. Brom auf 130⁰ erhitzt, verwandelt sie sich in Oxycamphoronsäure: $C_9H_{12}O_6$, eine ebenfalls krystallisirbare und destillirbare Säure.

Oxycamphoronsäure.

Eine früher als Camphresinsäure bezeichnete Säure ist ein Gemenge von Camphorsäure und Camphoronsäure.

Matricariacamphor.

Matricariacamphor. Das ätherische Oel von *Matricaria Parthenium* liefert bei der Destillation zwischen 200 bis 220⁰, einen beim Abkühlen des Destillates auf — 5⁰ sich abscheidenden Camphor, der sich von dem gewöhnlichen Camphor nur darin unterscheidet, dass er linkspolarisirend ist; bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert er die ebenfalls links polarisirende Linkscamphorsäure (s. oben), die den polarisirten Lichtstrahl genau um ebenso weit nach links ablenkt, wie die ge-

wöhnliche Camphorsäure nach rechts. Gemische von gleichen Theilen beider Säuren erscheinen demnach optisch inactiv.

Der Camphor ist vielfach als Heilmittel angewandt, dient aber auch zur Abhaltung von Milben, Motten etc. aus Pelzwerk und Kleidern.

Borneocamphor, Borneol: $C_{10}H_{18}O$.

Diese Camphorart wird aus *Dryobalanops Camphora*, einem Baume Sumatras und Borneos, gewonnen, in dessen Stammholze sie sich in Krystallen abgelagert findet. Künstlich erhält man Borneol beim Erhitzen von gewöhnlichem Camphor mit alkoholischer Kalilösung, und bei Einwirkung von Natrium auf gewöhnlichen Camphor. Borneocamphor.

In seinem Aeusseren ist der Borneocamphor dem gewöhnlichen sehr ähnlich; wie dieser kommt er in farblosen, durchscheinenden, krystallinischen Massen in den Handel, die einen camphorartigen, durchdringenden, nur etwas pfefferartigen Geruch besitzen. Der Borneocamphor ist spröder als der gewöhnliche, schmilzt bei 198° und siedet bei 212°C. In Alkohol und Aether ist er leicht löslich und lenkt in seinen Lösungen den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab. Durch Behandlung mit Salpetersäure geht er in gewöhnlichen Camphor über. Mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt, liefert er Borneen: $C_{10}H_{16}$. Lange andauerndes Kochen mit Salpetersäure verwandelt ihn in Camphorsäure und Camphoronsäure.

Man hat Verbindungen des Borneocamphors mit Säuren: Salzsäure, Benzoësäure, Stearinsäure u. s. w. dargestellt, die den Charakter zusammengesetzter Aether zeigen, und sich unter Elimination der Elemente des Wassers bilden. Man erhält diese Verbindungen durch Erhitzen von Borneol mit den betreffenden Säuren auf 100° bis 200° C. in zugeschmolzenen Glasröhren. Ihre Bildung erfolgt durch Vereinigung eines Moleküls Borneol mit einem Molekül Säure unter Elimination von 1 Mol. Wasser: $C_{10}H_{18}O$ + Säure — H_2O, oder durch directe Addition des Säurehydrats zum Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$. Diese Aether des Borneols sind vollkommen neutral, farblos, leichter schmelzbar als das Borneol, zum Theil flüssig, zum Theil krystallisirbar, leicht löslich in Alkohol und Aether. Durch Alkalien werden sie unter Regeneration der Säure und des Borneols zersetzt. Verbindungen des Borneols mit Säuren. Aether des Borneols.

Dem Borneocamphor isomer und auch im Verhalten mit ihm übereinstimmend sind: der Bernsteincamphor, durch Destillation des Bernsteins mit Kalilauge erhalten und der Krappfuselölcamphor, aus den bei der Destillation des Krappfuselöls zuletzt übergehenden Antheilen. In optischer Hinsicht unterscheiden sich diese Camphorarten wesentlich. Das Rotationsvermögen des Bernsteincamphors beträgt nur (a) = + 4°,5, und der Krappfuselölcamphor dreht die Polarisationsebene um ebenso viele Grade nach links, wie der Borneocamphor nach rechts, nämlich (a) = — 33°,4. Diese beiden Camphorarten geben gleiche Verbindungen, die aber unter sich ebenfalls nur isomer sind, denn es lassen sich aus ihnen die ursprünglichen Camphorarten mit ihren optischen Differenzen wieder regeneriren. Isomer dem Borneol ist ferner das Geraniol (S. 581). Homolog dagegen Bernsteincamphor und Krappfuselölcamphor.

Patchouli-campher.

Patchoulicamphor: $C_{15}H_{28}O$, im Patchouliöl, sich daraus bei längerem Stehen in farblosen, sechsseitigen Prismen ausscheidend. Schmilzt bei 55° und siedet bei 296°. Der flüssige Theil des Patchouliöls hat dieselbe Zusammensetzung wie der feste; beide geben, mit Chlorzink destillirt, einen bei 250° siedenden, flüssigen Kohlenwasserstoff der Formel $C_{15}H_{26}$.

Menthen-camphor.

Menthencamphor, Menthylalkohol: $C_{10}H_{20}O$. Der Menthencamphor ist das Stearopten des Pfeffermünzöls. Man erhält ihn auch durch Destillation von *Mentha piperita* mit Wasser und durch Destillation des Pfeffermünzöls, wobei er mit den letzten Antheilen übergeht. Farblose, wohlausgebildete Krystalle von penetrant aromatischem Geruch und brennendem Geschmack. Schmilzt bei 36° und siedet bei 213° C. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether und in ätherischen Oelen. Er löst Salze, wie z. B. schwefelsaure Magnesia, mit der er zuweilen verfälscht in den Handel kommt. Der Menthencamphor lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach links ab ([a] = — 59°,6).

Durch kochende Salpetersäure wird er in eine nicht näher studirte Säure (Campholsäure?) verwandelt. Natrium löst sich darin unter Wasserstoffentwickelung. Mit Chlor, Brom und Jod liefert er mehrere Substitutionsderivate. Mit Phosphorsäureanhydrid destillirt, zerfällt er in Menthen: $C_{10}H_{18}$, und Wasser. Mit Säuren verbindet er sich unter Austritt von Wasser zu zusammengesetzten Aethern. Sie werden in analoger Weise dargestellt wie die Aether des Borneocamphors, welchen sie auch in ihren Eigenschaften gleichen. Es sind essigsaures, buttersaures und salzsaures Menthyl dargestellt.

4. Schwefelhaltige ätherische Oele.

Diese finden sich vorzugsweise in der Familie der *Cruciferen*. Alle oder doch die meisten, die man näher untersucht hat, scheinen das Radical Allyl zu enthalten. Die beststudirten davon, das Knoblauchöl, Cochleariaöl und das Senföl, wurden bereits im Systeme abgehandelt. Vergl. S. 342 und 396.

Aehnliche schwefelhaltige ätherische Oele hat man aus *Alliaria officinalis*, *Thlaspi arvense*, *Raphanus Raphanistrum*, *Iberis amara*, *Allium Cepa*, *Asa foetida* (dem Schleimharze) dargestellt.

Sie alle riechen scharf, reizen zu Thränen und wirken hautröthend oder auch wohl blasenziehend.

Zehnter Abschnitt.

Harze.

Mit dem Namen Harze bezeichnet man gewisse organische aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehende Stoffe, welche zu den allgemeinsten Pflanzenbestandtheilen gehören, und meist gleichzeitig mit ätherischen Oelen in eigenen Behältern, den sogenannten Harzgängen, enthalten sind. Einige davon schwitzen zu gewissen Zeiten von selbst aus den Pflanzen aus, andere werden durch gemachte Einschnitte entleert. So wie sie in den Pflanzen vorkommen, sind sie keine reine chemische Verbindungen, sondern Gemenge mehrerer. Ihre allgemeinen Charaktere sind folgende:

Allgemeiner Charakter. Die Harze sind bei gewöhnlicher Temperatur fest oder festweich, zuweilen farblos und durchscheinend bis durchsichtig, meist aber gefärbt. Einige sind geruchlos, andere haben einen aromatischen Geruch, der von beigemengtem ätherischem Oele herrührt. Die rohen Harze sind niemals krystallisirt, sondern amorph, von muscheligem Bruch und gewöhnlich spröde. In vollkommen gereinigtem Zustande können aber einige auch krystallisirt erhalten werden. In der Wärme sind sie meist leicht schmelzbar, können aber nicht ohne Zersetzung destillirt werden. Sie sind brennbar und brennen mit leuchtender russender Flamme. In Wasser sind sie unlöslich, löslich aber in Alkohol, Aether, ätherischen und fetten Oelen. Doch ist ihre Löslichkeit in diesen Lösungsmitteln eine sehr verschiedene. Die Harze sind, wie dies aus der Physik bekannt ist, Nichtleiter der Elektricität und werden beim Reiben positiv elektrisch.

Im Allgemeinen sind sie kohlenstoffreich und sauerstoffarm. Ihrem chemischen Charakter nach verhalten sie sich wie schwache Säuren; ihre Auflösungen röthen häufig Lackmus und treiben zuweilen beim Kochen aus kohlensauren Alkalien die Kohlensäure aus. In kaustischen Alkalien lösen sie sich auf, indem sie sich damit zu den sogenannten Harzseifen verbinden. Diese Lösungen schäumen in der That wie Seifenwasser und werden durch Säuren unter Abscheidung des Harzes zersetzt.

Jedes natürlich vorkommende Harz besteht, abgesehen von seinem etwaigen Gehalte an ätherischem Oel, aus mehreren Harzen, die jedoch gewöhnlich nur schwer vollständig getrennt werden können. Man pflegt die einzelnen Bestandtheile eines Harzgemenges durch die Buchstaben des griechischen Alphabetes zu unterscheiden (Alpha-, Beta-, Gammaharz etc.). Im Allgemeinen sind aber unsere Kenntnisse über die Harze noch ziemlich mangelhaft, was bei dem Charakter derselben nicht Wunder nehmen kann.

Bei der Behandlung mit Salpetersäure liefern einige Nitrosäuren, andere Gemenge von Camphor- und Camphoronsäure (Camphresinsäure). Bei der Behandlung mit schmelzendem Aetzkali geben sie Paraoxybenzoësäure, Protocatechusäure, Brenzcatechin, dann Phloroglucin, Orcin und Resorcin.

Eintheilung der Harze.

Eintheilung der Harze. Man theilt die Harze gewöhnlich ein in: Hartharze, Weichharze oder Balsame und Schleim- oder Gummiharze.

Die Hartharze sind bei gewöhnlicher Temperatur fest, hart und spröde, lassen sich leicht pulvern, und enthalten wenig oder gar kein ätherisches Oel.

Die Weichharze oder Balsame sind weich, knetbar, zuweilen sogar halb-flüssig (Balsam); sie stellen Auflösungen von Harzen in ätherischem Oel, oder Gemenge von ätherischem Oel und Harz dar. Bei dem Stehen an der Luft verändern sie sich dadurch, dass das ätherische Oel eine Oxydation erleidet. Sie werden dann mehr oder weniger hart und können in eigentliche Hartharze übergehen.

Die Gummi- oder Schleimharze sind Gemenge von Pflanzenschleim, Harz und ätherischen Oelen, und werden durch Eintrocknen des freiwillig, oder nach Einschnitten ausfliessenden Milchsaftes verschiedener Pflanzen gewonnen. Mit Wasser zusammengerieben, geben sie eine trübe, milchige Flüssigkeit und lösen sich in Alkohol nur zum Theil. Sie finden namentlich in der Medicin Anwendung. Ihre pharmaceutische Bezeichnung ist *Gummi-Resinae.*

Gewinnung.

Gewinnung und Reinigung der Harze. Einige Harze gewinnt man durch absichtliche Einschnitte in harzreiche Bäume, andere fliessen als Balsame von selbst aus und verdicken allmählich an der Luft; viele aber erhält man durch Auskochen der passend zerkleinerten Pflanzentheile mit Alkohol. Von beigemengten ätherischen Oelen trennt man die Harze durch Destillation mit Wasser, wobei das Oel mit dem Wasser übergeht; von Gummi und Schleim befreit man sie, indem man sie mit Alkohol behandelt, wobei erstere Stoffe ungelöst bleiben, während das Harz sich löst, welches dann aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt wird. Die Harze selbst versucht man gewöhnlich durch die Verschiedenheit ihrer Löslichkeitsverhältnisse in kaustischen und kohlensauren Alkalien, in kaltem und kochendem Alkohol und in Aether von einander zu trennen.

Anwendung.

Anwendung. Die Harze finden eine sehr ausgedehnte Anwendung in der Medicin und Technik. In technischer Beziehung dienen sie namentlich zur

Bereitung der Harzfirnisse: Auflösungen von Harzen in Alkohol (Weingeistfirnisse), Terpentinöl (Terpentinölfirnisse), und fetten trocknenden Oelen (fette Lackfirnisse), die auf zu firnissende Gegenstände aufgestrichen, alsbald zu einer harten glänzenden Decke eintrocknen. Auch zur Bereitung der Harzseifen, gewisser Kitte finden einige Anwendung, während andere als Farbstoffe benutzt werden.

Auf die Anwendung der Harze zur Erzeugung von Leuchtgas wurde bereits im ersten Theile a. a. O. hingewiesen. Wir werden, uns an obige Eintheilung haltend, von den Harzen nur die praktisch-wichtigeren beschreiben.

I. Balsame und Weichharze.

Terpentin. Ursprünglich verstand man unter dem Namen Terpentin das halbflüssige Harz von *Pistacia Terebinthinus* (cyprischer oder syrischer Terpentin), heutzutage aber versteht man darunter Gemenge von Terpentinöl und Harz, welche durch Einschnitte in die Rinde von mehreren zur Familie der *Coniferen* gehörenden Bäumen gewonnen werden. Von den im Handel vorkommenden Sorten wird der deutsche Terpentin hauptsächlich von *Pinus sylvestris*, der nordamerikanische von *Pinus palustris*, der französische von *Pinus maritima*, der Strassburger von Abiesarten, der venetianische (*Terebinthina veneta*) von *Pinus Larix*, der ungarische von *Pinus Pumilio*, endlich der canadische Balsam von *Abies balsamea* gesammelt. Der Terpentin stellt eine mehr oder weniger klare, durchsichtige, blassgelbe, zähe, klebrige Masse von balsamischem Geruch und scharf bitterem Geschmack dar, die in Weingeist vollkommen löslich ist, und an der Luft sich unter Verharzung des Oels mehr und mehr verdickt. Der gemeine Terpentin von Tannen und Fichten enthält nicht selten geringe Mengen von Ameisen- und Bernsteinsäure. Der ungarische Terpentin liefert bei der Destillation mit Wasser das *Oleum templinum*. Terpentin.

Destillirt man Terpentin mit Wasser, so geht Terpentinöl über und es bleibt der sogenannte gekochte Terpentin (*Terebinthina cocta*) zurück, eine gelbliche, leicht zerreibliche Masse von schwachem Geruch. Destillirt man den Terpentin ohne Zusatz von Wasser, so bleibt das Colophonium oder Geigenharz zurück, dessen Anwendungen bekannt sind. Das Colophonium ist gelblichbraun, durchscheinend, spröde und glänzend, leicht schmelzbar, in Alkohol, Aether und ätherischen Oelen leicht löslich. Digerirt man es längere Zeit mit Weingeist, so enthält der Weingeist Abiëtinsäure: $C_{20}H_{30}O_2$ gelöst, die sich aus kochendem Weingeist beim Verdünnen mit Wasser in Krystallblättchen ausscheidet, die unlöslich in Wasser, löslich dagegen in Alkohol, Aether und Benzol sind und bei 129° schmelzen. Ihre Salze sind amorph. Eine damit isomere Säure, Pimarsäure, bildet den Hauptbestandtheil des Galipot, des im Handel vorkommenden Harzes von *Pinus maritima*. Sie krystallisirt in harten Krusten, schmilzt bei 149°, ist schwerer löslich wie die Abiëtin- Abiëtinsäure und Pimarsäure.

säure und geht bei der Destillation in Abiëtinsäure über. Ihre Salze krystallisiren zum Theil.

Das durch Umschmelzen gereinigte Fichtenharz heisst weisses Harz. Durch Wiederholung dieser Operation, wobei sich das Harz allmählich bräunt, erhält man das burgundische Pech (*Pix flava*, Schusterpech).

Perubalsam.

Perubalsam. (*Balsamum peruvianum.*) Dieser als Gewürz Anwendung findende Balsam stammt von ***Myroxylon peruiferum***, einem Baume des südlichen Amerikas und stellt eine dunkelbraune, ölige Flüssigkeit von stark aromatischem Geruch dar. Der Perubalsam enthält Zimmtsäure (S. 499), Zimmtsäure-Benzyläther (Cinnameïn), Benzoësäure-Benzyläther und Harze, die nicht näher studirt sind. Zuweilen scheint er auch Zimmtsäure-Zimmtäther (Styracin, S. 501) zu enthalten. Im sogenannten weissen Perubalsam, einer aus Centralamerika stammenden Varietät, wurde ein krystallisirbarer Stoff: Myroxocarpin, $C_{24}H_{36}O_3$, aufgefunden, der durch Verdunsten des alkoholischen Auszuges erhalten wird.

Tolubalsam.

Tolubalsam. (*Balsamum tolutanum.*) Dieser Balsam, von ***Myrospermum toluiferum*** stammend, ist in frischem Zustande hellgelb und dünnflüssig, wird aber mit der Zeit dunkler und erhärtet zu einer festweichen Masse. Er besitzt einen angenehmen aromatischen Geruch, und giebt bei der Destillation mit Wasser geringe Mengen eines zu den Camphenen zählenden ätherischen Oels, Tolen: $C_{10}H_{16}$. Ausserdem enthält der Tolubalsam freie Zimmtsäure, Benzoësäure- und Zimmtsäure-Benzyläther und zwei Harze, von denen das eine leicht, das andere schwer in kaltem Alkohol löslich ist. Für sich destillirt liefert er Toluol: C_7H_8 (vergl. S. 458).

Storax.

Storax. (*Balsamum Styracis.*) Von *Liquidamber styraciflua* stammend. Braune, dickflüssige Masse von starkem, eigenthümlichem Geruch. Sie enthält Styrol (vergl. S. 469), Styracin (vergl. S. 501), freie Zimmtsäure, Benzylalkohol und nicht näher studirte Harze. Dient zu Ofenlack, Räucherkerzchen u. dergl.

Copaivabalsam.

Copaivabalsam. (*Balsamum Copaivae.*) Man gewinnt den Copaivabalsam durch Einschnitte aus mehreren in Brasilien wachsenden *Copaïfera*-Arten. Er stellt ein dem Terpentin ähnliches, hellgelbes, durchsichtiges Liquidum von dicklicher Consistenz, eigenthümlich balsamischem Geruch und bitterlich-scharfem, kratzendem Geschmack dar, und ist ein Gemenge eines zu den Camphenen zählenden ätherischen Oels und zweier Harze, von denen eines krystallisirbar ist und sauren Charakter besitzt: Copaivasäure: $C_{20}H_{30}O_2$. Zur Darstellung der Copaivasäure entfernt man aus dem Copaivabalsam das ätherische Oel durch Destillation mit Wasser, und zieht aus dem Rückstande die Säure durch Steinöl aus, worin das andere Harz unlöslich ist. Die Copaivasäure krystallisirt in durchsichtigen, farblosen, langen Prismen, die in Alkohol, Aether, vielen Oelen und Ammoniak löslich sind.

Copaivasäure.

Der Copaivabalsam findet als Heilmittel in der Medicin Anwendung.

II. Hartharze.

Benzoëharz. (*Resina Benzoës.*) Wird auf Sumatra, Borneo und Siam aus *Styrax Benzoïn* durch Einschnitte in Rinde und Holz des Baumes gewonnen und stellt harzartig glänzende, spröde Massen von gelblichbrauner Farbe dar, welche weissliche, durchscheinende Körner (sogenannte Mandeln) eingesprengt enthalten. Der Geruch ist sehr angenehm balsamisch. Neben einer geringen Menge eines ätherischen Oeles enthält das Benzoëharz Benzoësäure (daraus schon durch Sublimation darstellbar, S. 483), Benzoë-Zimmtsäure, und zuweilen auch freie Zimmtsäure und drei verschiedene Harze (Alpha-, Beta und Gammaharz). Benzoëharz.

Bei der trockenen Destillation liefert es Benzoësäure und Phenol, mit Aetzkali geschmolzen Benzoësäure, Paraoxybenzoësäure, Protocatechusäure und Brenzcatechin.

Ein alkoholischer Auszug des Benzoëharzes ist unter dem Namen *Tinctura Benzoës* officinell.

Gummilack. Dieses Harz fliesst aus mehreren ostindischen Feigenarten (*Ficus religiosa* und *Indica*) auf den Stich eines Insectes: der Lackschildlaus (*Coccus Lacca*), aus, welches in die verletzte Stelle seine Eier legt. Es kommen verschiedene Sorten davon in den Handel. Noch auf den Zweigen sitzend heisst es im Handel Stocklack, davon abgelöst Körnerlack, und im gereinigten, geschmolzenen Zustande Schellack. Die äusseren Eigenschaften dieser verschiedenen Sorten zeigen demgemäss Verschiedenheiten. Der Schellack bildet spröde, braune, durchscheinende Stücke, die in der Wärme leicht zu einer dicken Flüssigkeit schmelzen, und in Weingeist in allen Verhältnissen löslich sind; auch in Essig- und Salzsäure ist er löslich, aber unvollständig in Aether. In Alkalien ist er ebenfalls löslich, durch Chlor wird er gebleicht (gebleichter Schellack). Der Gummilack ist ein Gemenge mehrerer Stoffe. Seine Hauptanwendung (als Schellack) ist die zur Siegellackfabrikation und zur Bereitung von Firnissen, Kitten und Polituren für Tischler. Gummilack.

Harz von Ficus rubiginosa. Dieses Harz, die Ausschwitzung eines australischen Baumes: *Ficus rubiginosa*, enthält den Essigsäureäther eines dem Benzylalkohol isomeren Alkohols: des Sycocerylalkohols: $C_{18}H_{30}O$ (vergl. S. 476), ausserdem ein amorphes Harz: das Sycoretin. Beide Bestandtheile lassen sich durch ihre ungleiche Löslichkeit in Alkohol von einander trennen. Sycocerylalkohol.

Copal. Der Copal wird in Ost- und Westindien aus verschiedenen *Hymenäa*-Arten gewonnen. Er stellt ein im äusseren Ansehen dem Bernstein ähnliches, gelbliches bis bräunliches, durchsichtiges bis durchscheinendes Harz von grossem Glanze und muscheligem Bruche dar, ist geschmack- und geruchlos, spröde und lässt sich leicht pulvern. Zuweilen Copal.

schliesst er Insecten ein. In Alkohol ist er nur schwierig löslich, in Aether quillt er zuerst auf und löst sich dann. Die aufgequollene Masse mischt sich mit heissem Alkohol (Copalfirniss). Die einzelnen Harze des Copals (es sind drei einigermaassen isolirt) sind noch wenig studirt. Der Copal findet zu Firnissen (zum Lackiren) eine ausgedehnte Anwendung.

Dammaraharz.

Dammaraharz. Stammt von *Dammara Australis*, einer Conifere Neu-Seelands und von *Dammara Orientalis*. Weisse bis gelbe, dem Copal sehr ähnliche Masse, spröde, von glänzendem Bruch, und beim Schmelzen terpentinartigem Geruche. Enthält mindestens zwei Harze: die in heissem Weingeist lösliche Dammarsäure: weisse krystallinische Körner, und das darin unlösliche Dammaran. Wird zu Firnissen angewendet.

Aehnliche Hartharze sind:

Olibanum.

Olibanum (Weihrauch), von *Boswellia serrata* und *floribunda*, Bäumen Ostindiens und Abessiniens. Auf Kohlen gestreut oder überhaupt erhitzt, einen balsamischen Geruch verbreitend.

Sandarac.

Sandarac, von *Thuja articulata*. Aehnlich wie die obigen.

Elemi.

Elemiharz, von *Amyris elemifera*. Im frischen Zustande, da es ein zu den Camphenen gehörendes ätherisches Oel (Elemiöl) enthält, weich, wird aber an der Luft bald hart. Von balsamischem Geruch und Geschmack. In heissem Alkohol löslich, beim Erkalten scheiden sich Krystalle aus (Amyrin).

Anime.

Animeharz, von *Hymenaea Courbaril*. Dem obigen sehr ähnlich.

Bernstein.

Bernstein. Der Bernstein ist ein fossiles Harz vorweltlicher Pinienarten und findet sich am häufigsten im Sande und angeschwemmten Lande an der preussischen Ostseeküste, wo er durch die Fluthen ausgespült und dann auf der See gefischt, oder auch wohl am Lande gesammelt wird. Er findet sich aber ausserdem ziemlich häufig in Braunkohlenlagern als Begleiter bituminösen Holzes, seltener in Kiesel- und Thonlagern. Häufig hält er Insecten eingeschlossen, von welchen kein einziges unter den lebenden angetroffen wird, doch sind sie denen ähnlich, die jetzt noch auf Nadelhölzern nisten.

Der Bernstein ist hart, spröde, glasglänzend, durchscheinend bis durchsichtig, blassgelb, und wohl weiss, geschmack- und geruchlos, verbreitet aber beim Schmelzen einen aromatischen Geruch. Beim Reiben wird er stark elektrisch. Er ist schwerer als Wasser (specifisches Gewicht 1·065), unlöslich darin, in Alkohol, Aether, den ätherischen und fetten Oelen dagegen theilweise löslich. Wird er aber geschmolzen, so löst er sich dann in Alkohol und Terpentinöl leicht auf. Der in den Lösungsmitteln unlösliche Theil des Bernsteins wird *Bernsteinbitumen* genannt. Bei der trockenen Destillation liefert er Bernsteinsäure, Bernsteinöl:

Oleum succini.

(*Oleum Succini*, officinell), ein Gemenge verschiedener Oele von unangenehmem brenzlichem Geruch, Wasser, brennbare Gase, während das sogenannte Bernsteinbitumen zurückbleibt. Mit Salpetersäure behandelt, giebt der Bernstein ein moschusartig riechendes Product (künstlicher

Moschus), viel Bernsteinsäure und wie es scheint, auch Camphor (Japancamphor). Auch beim Erhitzen mit Kalilauge scheint Camphor erzeugt zu werden.

Der Bernstein wird zu Schmucksachen gedreht (die grösseren und reineren Stücke), er dient aber ausserdem zur Bereitung des officinellen *Oleum Succini*, zur Bereitung der Bernsteinsäure (kaum mehr) und zu Firnissen.

Guajakharz. Dieses Harz stammt von *Guajacum officinale*, einem in Westindien gedeihenden Baume und kommt in grossen, aussen blaugrünen, im Bruche braunen, glänzenden, spröden Massen, oder in rundlichen, tropfenförmigen Kugeln in den Handel. Es hat einen schwachen, aromatischen Geruch und einen scharfen, brennenden Geschmack. Das Guajakharz charakterisirt sich unter Anderem dadurch, dass es sich durch oxydirende Agentien blau färbt. Seine alkoholische Lösung: die Guajaktinctur, wird durch Ozon, durch atmosphärische Luft unter der Einwirkung des Lichtes und der Elektricität, ferner durch Salpetersäure, Superoxyde, die Oxyde der edlen Metalle, durch Chlor, Brom und Jod, endlich auch durch gewisse organische Stoffe, z. B. frische Kartoffeln, gewisse Pilze u. a. m., blau. Guajakharz.

Ausser verschiedenen Harzen hat man im Guajak die der Benzoësäure sehr ähnliche krystallisirbare **Guajacylsäure**: $C_6H_8O_3$ und die ebenfalls krystallisirbare **Guajakharzsäure**: $C_{24}H_{26}O_4$, aufgefunden. Letztere Säure giebt bei vorsichtiger Destillation **Guajacol** und **Pyroguajacin**, beim Schmelzen mit Aetzkali **Protocatechusäure**. Der trockenen Destillation unterworfen liefert das Guajakharz neben Wasser: **Guajacen**: C_5H_8O, ein bei 118°C. siedendes, stark lichtbrechendes Oel von stark aromatischem, betäubendem Geruch, **Guajacol** und **Kreosol** (vergl. S. 448 u. 462), endlich Guajacylsäuren. Guajakharzsäure. Guajacen und Pyroguajacin.

Pyroguajacin: $C_{19}H_{22}O_3$. Der Benzoësäure ähnliche, irisirende, in Alkohol lösliche Blättchen, vollkommen indifferent, durch Eisenchlorid grün gefärbt. Mit Aetzkali geschmolzen liefert es **Protocatechusäure** und eine nicht näher studirte Säure von der Formel $C_9H_{10}O_3$.

Jalappenharz. Die im Handel vorkommenden Jalappenharze stammen von zwei verschiedenen Species amerikanischer Windenarten, nämlich *Convolvulus Schiedeanus* und *Convolvulus Orizabensis*. Beide enthalten S. 560 näher beschriebene Glykoside. Die Jalappenharze finden wegen ihrer purgirenden Eigenschaften arzneiliche Anwendung. Jalappenharz.

Scammonium. Das Scammoniumharz soll der an der Luft erhärtete Milchsaft der Wurzel von *Convolvulus Scammonia* L., einer im Orient heimischen Pflanze sein. Doch ist seine Abstammung noch nicht sichergestellt. Es ist dem Jalappenharze in seinem Aeusseren und seinem allgemeinen chemischen Verhalten sehr ähnlich und ist, wie letzteres, ein Glykosid. Bei Behandlung mit Säuren oder Barytwasser spaltet es sich in **Scammonolsäure** und Traubenzucker. Die Spaltungsproducte des Scammonium.

Scammoniumharzes sind wahrscheinlich identisch mit denen des Jalappenharzes. Das Scammonium wirkt stark purgirend.

Erwähnenswerth sind ferner:

Xanthorrhöaharz. Xanthorrhöaharz, Acaroidharz, von *Xanthorrhoea hastilis*, ist wegen der bedeutenden Menge Trinitrophenol, die es bei der Behandlung mit Salpetersäure liefert, erwähnenswerth. Bei der trockenen Destillation liefert es Phenol. Mit Aetzkali zusammengeschmolzen Paraoxybenzoësäure, Protocatechusäure, Brenzcatechin und Orcin.

Drachenblut. Drachenblut, *Sanguis Draconis*, von *Daemonorops Draco* und anderen Palmarten. In Palmblätter gehüllte Stangen, oder in Palmblätter gewickelte olivengrosse rundliche Massen von lebhaft rother Farbe. Mit rother Farbe in Alkohol löslich. Enthält etwas Benzoësäure und giebt bei der Destillation Toluol, Metastyrol, C_8H_8, und Benzoësäure. Mit Aetzkali geschmolzen giebt es Paraoxybenzoësäure, Protocatechusäure, Benzoësäure und Brenzcatechin. Findet als Färbematerial Anwendung.

Aloë. Aloë. Der eingedickte Saft mehrerer Aloëarten. Die geschätzteste Sorte ist die *Aloë lucida* s. *Capensis*. Kommt in röthlich braunen, glänzenden Stücken von eigenthümlichem Geruch und widrig-bitterem Geschmack in den Handel. Es enthält Aloïn (vergl. S. 568) und Aloëresinsäure: $C_{15}H_{16}O_7$, giebt bei der trockenen Destillation Aloïsol: $C_8H_{12}O_3$ und mit Kali oxydirt: Paraoxybenzoësäure und Orcin.

III. Schleimharze. (*Gummi-resinae.*)

Asa foetida. ***Asa foetida.*** Dieses von *Narthex Asa foetida* (Stinkasant) stammende Schleimharz stellt derbe, unregelmässige, röthliche Massen von widrigem, lauchartigem Geruch dar. In der Kälte ist es spröde, in der Wärme zähe und klebrig. Es enthält ein schwefelhaltiges ätherisches Oel, wahrscheinlich eine Allylverbindung, von dem der Geruch des Harzes stammt, Ferulasäure (vergl. S. 517), ein nicht näher studirtes Harz und Gummi. Bei der Behandlung mit schmelzendem Aetzkali liefert es Protocatechusäure und Resorcin. Die *Asa foetida* findet als Arzneimittel Anwendung.

Weitere Schleimharze sind:

Gummi Ammoniacum. Gummi-Resina Ammoniacum, von *Dorema Ammoniacum* (Persien und Armenien). Blassgelbliche, wachsartig glänzende Körner oder derbere Massen. In der Kälte spröde, in der Wärme weich. Von starkem und unangenehmem Geruch und bitterlich scharfem Geschmack. Mit Aetzkali verschmolzen giebt es Resorcin.

Gummi Euphorbium. Gummi-Resina Euphorbium. Der eingetrocknete Milchsaft von *Euphorbia officinarum*. Schmutziggelbe Körner, wachsglänzend, von brennend scharfem Geschmack.

Gummi Galbanum. Gummi-Resina Galbanum, von *Galbanum officinale*, einer im Orient gedeihenden Pflanze. Durchscheinende Körner, oder bräunlich gelbe, wachsartig glänzende Masse, weich, zähe und klebend, von starkem unangenehmem

Geruch. Giebt bei der trockenen Destillation Umbelliferon (s. S. 570) und mit Kali oxydirt Resorcin.

Gummi-Resina Guttae, von *Stalagmitis Cambogioides* und *Cambogia Gutta* (Ceylon). Der eingetrocknete Milchsaft dieser Pflanzen. Safrangelbe, glänzende Kuchen, unregelmässige Stücke, oder Cylinder. Spröde, mit Wasser gelb abfärbend, von scharfem Geschmack. Lässt sich leicht zu einem schön gelben Pulver zerreiben, und ist in Alkohol und Ammoniak mit rother Farbe löslich. Findet als Malerfarbe und als Purgans Anwendung (giftig). Mit Aetzkali verschmolzen, liefert es Isuvitinsäure, Brenzweinsäure und Phloroglucin. Gummi Guttae.

Gummi-Resina Myrrhae, von *Balsamodendron Myrrha*, einem in Arabien und Abessinien wachsenden Baume. Gelb- bis rothbraune Stücke von balsamischem Geruch. Schmilzt in der Wärme. Besteht aus Harzen, Gummi und ätherischem Oel. Gummi Myrrhae.

Sagapenum, aus dem Milchsafte der in Persien vorkommenden *Ferula persica* gewonnen. Gelbweisse oder braunrothe Körner, oder braune, durchscheinende klebrige Massen von lauchartigem Geruch, von einem ätherischen Oele herrührend; es enthält zwei verschiedene Harze. Liefert mit schmelzendem Aetzkali behandelt, Resorcin. Sagapenum.

Opoponax. In der Levante durch Einschnitte in die Wurzel einer Umbellifere: *Pastinacca Opoponax*, gewonnen. Bräunliche, auf dem Bruche wachsglänzende Körner, nach Liebstöckel und Ammoniakgummi riechend, von bitterem, balsamischem Geschmack. Enthält ein bei + 50° schmelzendes Harz, welches von Alkalien mit rother Farbe gelöst wird. Giebt mit Kali verschmolzen Protocatechusäure und Brenzcatechin. Opoponax.

Kautschuk. Federharz, *Gummi elasticum*. Unter diesem Namen kommt der eingetrocknete Milchsaft mehrerer in Südamerika und Ostindien wachsender Pflanzen: *Siphonia elastica*, *Ficus elastica* und gewisser *Urceola*- und *Artocarpus*-Arten in den Handel. In dünnen Lagen der Luft ausgesetzt, erhärtet der Saft und verwandelt sich zuletzt in eine zähe, elastische Masse. Gewöhnlich werden thönerne flaschenförmige Formen damit überzogen und diese dann an der Sonne, oder am Feuer getrocknet. Durch den Rauch wird die ursprünglich weisse Masse geschwärzt. Reines Kautschuk dagegen ist farblos und durchsichtig. Das Kautschuk ist geruch- und geschmacklos und, wie auch dem Laien bekannt, von ausgezeichneter Elasticität. Sein specif. Gewicht schwankt zwischen 0·92 bis 0·96. In der Kälte ist es hart, in der Wärme aber wird es weich. Ueber 120°C. erhitzt, schmilzt es und bleibt dann Jahre lang weich; bei 200° C. fängt es an sich zu zersetzen; der trockenen Destillation unterworfen, liefert es mehrere flüssige Kohlenwasserstoffe (worunter Kautschin: $C_{10}H_{16}$). Entzündet brennt es mit leuchtender Flamme und starker Russbildung. Das Kautschuk klebt leicht aneinander, besonders an frischen Schnittflächen. Unter seinen physikalischen Eigenschaften ist noch hervorzuheben, dass es Nichtleiter der Elektricität ist und eine eigenthümliche Porosität für gewisse Flüssigkeiten besitzt. In Wasser ist es vollkommen unlöslich, ebenso in Alkohol; in Aether und Steinöl quillt es auf und löst sich zum Theil. Die besten Lösungsmittel dafür sind: Terpentinöl, Steinkohlentheeröl, Chloroform und Ben- Kautschuk.

zol. Von Alkalien und von Chlor wird es nicht angegriffen, wohl aber von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure.

Das Kautschuk enthält keinen Sauerstoff und seine Zusammensetzung soll der Formel C_5H_8 entsprechen. Man erhält es rein, wenn man seine Auflösung in Chloroform durch Alkohol fällt.

Vulkanisirtes Kautschuk.

Unter **vulkanisirtem Kautschuk** versteht man Kautschuk, welches mit einer Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff behandelt ist. Solches Kautschuk enthält etwa 2 bis 3 Proc. Schwefel, ist in Chloroform und Terpentinöl unlöslich, behält bei jeder Temperatur seine Elasticität bei, gewinnt überhaupt an Elasticität und erweicht in der Wärme weniger leicht.

Ebonit.

Imprägnirt man es mit noch mehr Schwefel, so geht es in eine harte hornartige Masse über (**Ebonit, Vulcanit**), welche zu Kämmen und dergl. verarbeitet wird.

Der Milchsaft, aus welchem das Kautschuk gewonnen wird, wird auch als solcher in den Handel gebracht. Man gewinnt daraus Kautschuk, indem man den Saft mit Wasser verdünnt, wobei sich das Kautschuk an der Oberfläche abscheidet. Durch Waschen mit Wasser wird es weiter gereinigt und schliesslich auf porösen Unterlagen getrocknet.

Anwendungen des Kautschuks.

Die Anwendungen des Kautschuks sind bekannt. Es dient zum Wegwischen der Bleistiftstriche, zu Schuhen, wasserdichten Zeugen (**Makintosh**), zu Röhren, um luftdichten Verschluss bei chemischen Apparaten zu erzielen, zu Ueberzügen für Telegraphendrähte, in der Chirurgie zu Sonden und Kathetern, zu Kitten für Glas (15 Gran Kautschuk in 4 Loth Chloroform gelöst und mit $2\frac{1}{2}$ Loth Mastix versetzt) und zu ähnlichen Zwecken mehr.

Gutta-Percha.

Gutta-Percha. Dieser dem Kautschuk sehr ähnliche Stoff wird aus dem Milchsafte eines in Ostindien wachsenden Baumes: der *Isonandra Percha*, aus der Familie der *Sapoteen*, in ganz ähnlicher Weise wie das Kautschuk gewonnen. Es besitzt eine braune Farbe, ist bei gewöhnlicher Temperatur fest und kaum elastisch, wird aber bei der Temperatur des kochenden Wassers weich, biegsam, elastisch und ist dann leicht zu formen. Gutta-Percha löst sich in denselben Lösungsmitteln auf wie das Kautschuk, und wird daraus durch Alkohol und Aether gefällt. Von Flusssäure wird es nicht angegriffen und deshalb werden Gefässe von Gutta-Percha zur Aufbewahrung wässeriger Flusssäure angewendet. Es enthält verschiedene Harze, darunter ein krystallisirbares und kommt in seiner Zusammensetzung dem Kautschuk nahe. Bei der trockenen Destillation giebt es ähnliche Producte wie dieses. Gutta-Percha lässt sich endlich ebenso wie das Kautschuk vulkanisiren und findet ähnliche Anwendungen wie dieses. Unter Anderem dient es auch zum Abformen von Holzschnitten.

Anhang.

Gallenstoffe.

Die Galle, bekanntlich ein Secret der Leber der höheren Wirbelthiere, ist eine meist dickliche, schleimige, fadenziehende, gelb- bis braungrün gefärbte Flüssigkeit, welche ausser Wasser und den anorganischen Salzen des Blutes die Natriumsalze zweier eigenthümlicher organischer Säuren: der Gallensäuren, Cholesterin, Bilineurin (vergl. S. 241) und eigenthümliche Farbstoffe: Gallenpigmente enthält. Wir handeln diese Stoffe anschliessend an die Harze ab, da sie mit letzteren in mancherlei Beziehung Uebereinstimmung zeigen.

1) Gallensäuren.

Glykocholsäure: $C_{26}H_{43}NO_6$, stellt haarfeine, farblose Nadeln dar, die anfangs voluminös, beim Trocknen zusammenschwinden und dann eine papierartige, seidenglänzende Masse bilden. In kaltem Wasser ist sie schwer, in heissem leichter löslich, leicht löslich in Alkohol, aber wenig löslich in Aether. Die wässerige Lösung schmeckt süss, hinterher intensiv bitter und röthet Lackmus. Aus den alkoholischen Lösungen krystallisirt sie beim Verdunsten nicht, sondern scheidet sich als harzartige Masse aus. Beim Erhitzen schmilzt sie und zersetzt sich sodann. Mit Schwefelsäure und Zucker versetzt, giebt sie eine intensiv purpurroth gefärbte Flüssigkeit. Man benutzt diese Reaction, um die Gegenwart der Galle nachzuweisen. Man versetzt die auf Galle zu prüfende Flüssigkeit mit etwas Zuckerlösung, hierauf vorsichtig, unter Vermeidung zu starker Erhitzung, mit reiner concentrirter Schwefelsäure. Glykocholsäure.

In concentrirter Schwefelsäure ohne Färbung aufgelöst, geht die Glykocholsäure bei längerer Behandlung damit in Stoffe über, welche die Eigenschaft besitzen, durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft sich zu färben. Zuerst entsteht ein rother, dann ein blauer, endlich ein grüner Farbstoff. Löst man die auf diese Art erzeugten Farbstoffe in Kali, so verhalten sie sich gegen Salpetersäure durchaus so, wie der natürliche Gallenfarbstoff. Dieses Verhalten ist physiologisch wichtig, weil es einen genetischen Zusammenhang zwischen den Gallensäuren und den Gallenfarbstoffen andeutet.

Kocht man Glykocholsäure längere Zeit mit Barytwasser, so spaltet sie sich unter Wasseraufnahme in Amidoessigsäure und eine stickstofffreie Säure: Cholsäure: Sie spaltet sich durch Alkalien unter Wasseraufnahme in Amidoessigsäure und Cholsäure.

$$C_{26}H_{43}NO_6 + H_2O = C_{24}H_{40}O_5 + C_2H_5NO_2$$

Glykocholsäure — Cholsäure — Amidoessigsäure

Dieser Vorgang ist demnach vollkommen analog jenem der Spaltung der Hippursäure in Benzoësäure und Amidoessigsäure, und es ist die Glykocholsäure als Cholamidoglycolsäure aufzufassen, d. h. eine mit Amidoessigsäure gepaarte Cholsäure.

Sie geht mit Säuren gekocht in Choloïdinsäure und Glycin über.

Kocht man sie längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, so spaltet sie sich in Amidoessigsäure und eine harzartige stickstofffreie Säure, die Choloïdinsäure:

$$C_{26}H_{43}NO_6 = C_{24}H_{38}O_4 + C_2H_5NO_2$$

Glykocholsäure Choloïdinsäure Amidoessigsäure

Die Choloïdinsäure steht zur Cholsäure in einem ähnlichen Verhältniss wie das Saliretin zum Saligenin, sie enthält nämlich 1 Mol. Wasser weniger. Wird Glykocholsäure mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, so scheidet sich ein in Wasser unlöslicher, in Alkohol löslicher amorpher Niederschlag ab: Cholonsäure: $C_{26}H_{41}NO_5$, eine schwache, harzartige Säure.

Glykocholsaure Salze.

Die Glykocholsäure ist, wie es scheint, eine einbasische Säure und bildet mit Basen neutral reagirende Salze. Die mit den Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser und Alkohol leicht löslich, die mit schweren Metalloxyden sind meist unlöslich. Sie krystallisiren nicht, wenn man ihre Lösungen eindampft, wohl aber auf Zusatz von Aether.

Glykocholsaures Natrium: $C_{26}H_{42}NaNO_6$, ist ein Bestandtheil der Galle. Aus alkoholischen Lösungen scheidet es sich auf Zusatz von Aether in grossen, glänzend weissen, gewöhnlich strahlenförmig gruppirten Nadeln ab.

Darstellung.

Darstellung. Die Glykocholsäure wird am einfachsten aus Ochsengalle dargestellt, indem man dieselbe im Wasserbade zur Trockne bringt, den Rückstand mit Alkohol extrahirt, den Alkohol abdestillirt, den mit Wasser verdünnten Destillationsrückstand mit Kalkmilch gelinde erwärmt, filtrirt und das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure bis zur bleibenden Trübung versetzt. Die sich als Krystallbrei ausscheidende Glykocholsäure reinigt man durch wiederholtes Auflösen in Kalkwasser und Fällung durch verdünnte Schwefelsäure.

Taurocholsäure: $C_{26}H_{45}NO_7S$.

Taurocholsäure.

Findet sich ausser in der Rindsgalle, vorwiegend in jener des Menschen, ausschliesslich in jener des Hundes, aber auch in der Galle anderer Säugethiere, der Süsswasserfische, Frösche und Schlangen, ebenfalls an Alkalien gebunden. Feine seideglänzende Nadeln, an der Luft sehr rasch zerfliessend; unter Aether getrocknet allmählich in eine durchsichtige amorphe Masse übergehend. Schmeckt bitter, löst sich in Wasser und Alkohol leicht, nicht aber in Aether. Die Lösungen reagiren deutlich sauer, die alkoholischen zeigen rechtsseitige Circumpolarisation. Beim Erwärmen wird sie zersetzt. Auch beim Eindampfen der wässerigen Lösungen dieser Säure findet eine partielle Zersetzung statt.

Zerfällt durch Alkalien in Cholsäure und Taurin.

Mit Barytwasser gekocht, spaltet sich die Taurocholsäure unter Wasseraufnahme in Taurin (s. S. 247) und Cholsäure:

$$\underset{\text{Taurocholsäure}}{C_{26}H_{45}NO_7S} + H_2O = \underset{\text{Cholsäure}}{C_{24}H_{40}O_5} + \underset{\text{Taurin}}{C_2H_7NO_3S}$$

Eine ähnliche Zerlegung erleidet die Taurocholsäure durch Säuren: sie zerfällt damit in Choloïdinsäure und Taurin. Die Constitution der Taurocholsäure ist daher eine ähnliche, wie jene der Glykocholsäure. Wie die letztere die Elemente der Amidoessigsäure und Cholsäure minus Wasser enthält, so die erstere die Elemente von Taurin und Cholsäure minus Wasser, sie ist eine mit Taurin gepaarte Cholsäure. Gegen Schwefelsäure und Zucker (Gallenreaction) und gegen concentrirte Schwefelsäure verhält sich die Taurocholsäure ganz so wie die Glykocholsäure.

Mit Basen bildet sie Salze, von denen die mit Alkalien in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Längere Zeit mit Aether in Berührung, krystallisiren sie. Ihre wässerige Lösung wird durch Säuren nicht gefällt, ebenso wenig durch Bleizucker. Tauro-cholsaure Salze.

Die glykocholsauren ebensowohl, als die taurocholsauren Salze werden durch Fermente in ähnlicher Weise zerlegt (Gallengährung), wie durch Säuren und Alkalien. Die Glykocholsäure zerfällt nämlich dadurch in Cholsäure und Amidoessigsäure, welches sich weiter in Ammoniak und Essigsäure spaltet; die Taurocholsäure in Cholsäure und Taurin; die Cholsäure ist bei dieser Zersetzung in einer gewissen Periode durch Choloïdinsäure ersetzt. Gallengährung.

Darstellung. Hundegalle wird eingedampft, der Rückstand mit Alkohol extrahirt, der alkoholische Auszug durch Thierkohle entfärbt, abermals eingedampft, mit wenig absolutem Alkohol aufgenommen, und mit viel Aether versetzt. Der allmählich herausfallende Absatz von taurocholsauren Alkalien wird in Wasser gelöst, mit Bleiessig und Ammoniak gefällt, der Niederschlag mit Alkohol ausgekocht, der alkoholische Auszug mit Schwefelwasserstoff entbleit, das Filtrat vom Schwefelblei auf ein kleines Volumen verdunstet, und die Taurocholsäure durch einen grossen Ueberschuss von Aether gefällt. Darstellung.

Gereinigte Ochsengalle. Wenn man Ochsengalle im Wasserbade zur Trockne abdampft und den Rückstand mit Alkohol auszieht, so bleibt der Gallenschleim ungelöst. Schüttelt man das Filtrat mit Knochenkohle, so wird die Lösung entfärbt, und enthält nun ausser den Natriumsalzen der Glyko- und Taurocholsäure nur noch Fett und gewisse anorganische Salze. Das Fett entfernt man durch Schütteln der wässerigen Lösung mit Aether und hat nun eine Lösung, die nach dem Verdunsten im Wasserbade die gereinigte Ochsengalle giebt, eine amorphe, in der Wärme knetbare, hygroskopische Masse, die vollkommen getrocknet, ein gelblich-weisses Pulver darstellt von intensivem, bittersüssem Geschmack. In Wasser löst sich die gereinigte Galle zu einer seifenartig schäumenden Flüssigkeit. Wird die concentrirte Lösung mit Aether versetzt, so fällt eine anfangs zähe, amorphe Masse aus, die sich bei längerem Stehen in nadelförmige Krystalle verwandelt, und nun die sogenannte krystallisirte Galle darstellt. Die Krystalle sind ein Gemenge von glyko- und taurocholsaurem Natrium. Gereinigte Ochsengalle.

Cholsäure. Syn. Cholalsäure: $C_{24}H_{40}O_5$. Dieses Spaltungsproduct der Glyko- und der Taurocholsäure stellt vollkommen wasserklare, Cholsäure.

durchsichtige, bald aber undurchsichtig werdende tetraëdrische Krystalle dar, die einen intensiv bitteren, hinterher süsslichen Geschmack zeigen, in Wasser wenig, dagegen ziemlich leicht in Alkohol und Aether löslich sind. Ihre Lösungen zeigen rechtsseitige Polarisation. Die alkoholische Lösung röthet Lackmus stark, und treibt die Kohlensäure aus kohlensauren Alkalien aus. Beim Erhitzen wird sie zersetzt. Gegen Zucker und Schwefelsäure verhält sich die Cholsäure wie die gepaarten Gallensäuren, sie färbt sich nämlich damit schön purpurroth. Die Cholsäure bildet mit Alkalien leicht lösliche, krystallisirbare Salze. Die übrigen Salze sind entweder schwerlöslich, oder unlöslich.

Darstellung. Am leichtesten erhält man sie durch längeres Kochen von Glykocholsäure mit Barytwasser, Zersetzung des gebildeten cholsauren Baryts durch Salzsäure, und Umkrystallisiren der ausgeschiedenen Cholsäure aus Weingeist.

Beim Erhitzen bis auf 200° C. und beim Kochen mit Säuren verwandelt sich die Cholsäure in die amorphe

Choloïdinsäure. **Choloïdinsäure**: $C_{24}H_{38}O_4$, die, wie beistehende Formel zeigt, H_2O weniger enthält als die Cholsäure. Die Choloïdinsäure ist eine amorphe, in kochendem Wasser schmelzbare Masse, die in Wasser unlöslich ist, sich wenig in Aether, aber leicht in Alkohol löst. Ihre Salze sind amorph. Erhitzt man sie auf 300° C., oder kocht man sie anhaltend mit Salzsäure, so verwandelt sie sich in

Dyslysin. **Dyslysin**: $C_{24}H_{36}O_3$. Es treten demnach aus der Cholsäure zuerst 1, dann 2 Wassermoleküle aus, wobei sie sich zuerst in Choloïdinsäure und dann in Dyslysin verwandelt. Das Dyslysin ist ein in Alkohol und Wasser unlösliches, in Aether wenig lösliches Pulver, welches indifferent ist, und, mit weingeistiger Kalilösung behandelt, wieder in Choloïdinsäure und später in Cholsäure übergeht.

Zersetzungsproducte der Chol- und Choloïdinsäure durch Salpetersäure. Behandelt man Cholsäure, oder Choloïdinsäure mit Salpetersäure, so bilden sich zahlreiche Zersetzungsproducte. Wird die Zersetzung in einem Destillationsapparate vorgenommen, so gehen Essigsäure, Valeriansäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Nitrocholsäure (Nitracrol) und Cholacrol über, während Oxalsäure, Choloïdansäure und Cholesterinsäure im Rückstande bleiben.

Nitrocholsäure. Nitrocholsäure (Nitracrol): $CH_2N_4O_8$? Das Kaliumsalz dieser Säure erhält man durch Behandlung des bei der Destillation neben den flüchtigen Säuren übergehenden, schweren, betäubend riechenden Oels: eines Gemenges von Cholacrol und Nitrocholsäure. Das nitrocholsaure Kalium: $CHKN_4O_8$, krystallisirt ähnlich wie Blutlaugensalz in citronengelben Krystallen, die schon bei 100° C. verpuffen. Die Nitrocholsäure scheint ein Gemenge von Trinitroform (vergl. S. 101) und dem unten folgenden Cholacrol zu sein.

Cholacrol. Cholacrol: $C_8H_{10}N_4O_{13}$. Blassgelbes, betäubend riechendes schweres Oel, bei 100° C. unter Explosion sich zersetzend. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Choloïdansäure. Choloïdansäure: $C_{16}H_{24}O_7$. Die Choloïdansäure krystallisirt in haarfeinen, sich papierartig zusammenlegenden Prismen, die in Alkohol löslich sind. Sie reagirt sauer und bildet leicht zersetzbare Salze.

Cholesterinsäure: $C_8H_{10}O_5$. Gummiartige, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Masse. Bildet meist unkrystallisirbare Salze, von denen die mit Alkalien leicht löslich sind. Das Silbersalz ist krystallisirbar. Cholesterinsäure.

Der Glyko- und Taurocholsäure sehr ähnlich sind die Hyoglykocholsäure: $C_{27}H_{43}NO_5$ und die Hyotaurocholsäure: $C_{27}H_{45}NO_6$, welche in der Schweinegalle enthalten sind und beim Kochen mit Säuren und Alkalien in Amidoessigsäure und Taurin einerseits, und in die der Cholsäure sehr ähnliche Hyocholsäure: $C_{25}H_{40}O_4$ zerfallen. In der Gänsegalle ist ebenfalls eine eigene, der Taurocholsäure übrigens sehr ähnliche Säure, die Chenotaurocholsäure: $C_{29}H_{49}NO_6$ enthalten, welche beim Kochen mit Barytwasser Chenocholsäure: $C_{27}H_{44}O_4$ und Taurin liefert. Säuren der Schweine- und Gänsegalle.

Lithofellinsäure: $C_{20}H_{36}O_4$. Die Lithofellinsäure, zu den Gallensäuren jedenfalls in sehr naher Beziehung stehend, ist ein Bestandtheil gewisser orientalischer Bezoare. Unter dieser Bezeichnung werden Concretionen aus den Pansen verschiedener Wiederkäuer verstanden. Die orientalischen Bezoare sollen von *Capra Aegagrus* und *Antilope Dorias* stammen. Lithofellinsäure.

Krystallisirt in farblosen, kleinen, sechsseitigen Prismen, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, schmeckt bitter und zersetzt sich beim Erhitzen, nachdem sie zuerst geschmolzen ist. Mit Zucker und Schwefelsäure giebt sie die Reaction der Gallensäuren. Ihre Salze sind nur zum Theil krystallisirbar. Die mit Alkalien sind in Wasser, aber nicht in Kali und in Salzlösungen löslich.

2) Cholesterin.

$C_{26}H_{44}O$

Dieser, früher auch Gallenfett genannte Körper, ein Bestandtheil der Galle der höheren Thierclassen, sowie auch der in den Gallengängen und der Gallenblase zuweilen sich bildenden Gallensteine, ist ausserdem im Gehirn und Rückenmark, in hydropischen Transsudaten und Cysten, im Blute, im Eiter, in obsoleten Tuberkeln, in Echinococcusbälgen, degenerirten Ovarien und Hoden, in Krebsgeschwülsten, im Meconium, den Excrementen, endlich auch noch zuweilen im Auswurf bei Tuberculose enthalten; aber keineswegs, wie man bis vor Kurzem meinte, in seinem Vorkommen auf das Thierreich beschränkt, sondern auch in Pflanzen nachgewiesen, namentlich in den Erbsen und anderen Hülsenfrüchten, in den Maiskörnern sowie im Olivenöl. Cholesterin.

Das Cholesterin krystallisirt in weissen, perlmutterglänzenden, sich fettig anfühlenden Blättchen. Unter dem Mikroskop erscheint es in dünnen, vollkommen durchsichtigen rhombischen Tafeln, deren Ränder und Winkel nicht selten unregelmässig ausgebrochen erscheinen. Es ist ge-

schmack- und geruchlos, vollkommen neutral, schmilzt bei 145° C., kann unzersetzt bei 360° C. sublimirt werden, und liefert bei der trockenen Destillation ein angenehm nach Geranium riechendes Oel. In Wasser ist es vollkommen unlöslich, löslich dagegen in siedendem Alkohol, woraus es beim Erkalten sich in Krystallen ausscheidet, löslich endlich in Aether. Auch Seifenlösungen, fette Oele, sowie Auflösungen von gereinigter Galle nehmen einen Theil davon auf. Letzterer Umstand ist deshalb von Bedeutung, weil das Cholesterin in der Galle gelöst vorkommt, obgleich es in Wasser vollkommen unlöslich ist. Seine Auflösungen drehen die Polarisationsebene des Lichtes nach links.

Das Cholesterin verhält sich wie ein einwerthiger Alkohol und verbindet sich mit Säuren unter Austritt von H_2O.

Seinem chemischen Verhalten nach erscheint das Cholesterin als ein einwerthiger Alkohol. Es verbindet sich nämlich mit Säuren unter Austritt von 1 Mol. Wasser zu zusammengesetzten Aetherarten. Von den Aethern des Cholesterins sind bis nun dargestellt:

$\left.\begin{matrix}C_{26}H_{43}'\\C_{18}H_{35}O'\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C_{26}H_{43}'\\C_{4}H_{7}O'\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C_{26}H_{43}'\\C_{2}H_{3}O'\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C_{26}H_{33}'\\C_{7}H_{5}O'\end{matrix}\right\}O$
Stearinsäure-Cholesterinäther	Buttersäure-Cholesterinäther	Essigsäure-Cholesterinäther	Benzoësäure-Cholesterinäther

Aether des Cholesterins.

Man erhält diese Verbindungen durch Erhitzen des Cholesterins mit den Säuren in zugeschmolzenen Glasröhren auf 200° C. durch mehrere Stunden. Die Aether des Cholesterins sind fest, krystallisirbar, leichter schmelzbar als das Cholesterin, sehr wenig löslich in kochendem Alkohol, und nahezu unlöslich in kaltem. In Aether sind sie mehr oder weniger löslich, aber unlöslich in Wasser. Ihre sonstigen physikalischen Eigenschaften halten die Mitte zwischen jenen der Wachsarten und denen der Harze. Durch tagelanges Kochen mit kaustischen Alkalien werden sie in Cholesterin und die betreffende Säure zerlegt.

Weiterhin sind Natriumcholesterylat, $C_{26}H_{43}NaO$, und Cholesterylchlorid, $C_{26}H_{43}Cl$, dargestellt.

Cholesteriline.

Durch Schwefelsäure und Phosphorsäure wird das Cholesterin in mehrere isomere Kohlenwasserstoffe von der Formel $C_{26}H_{42}$ zerlegt, welche man Cholesteriline genannt hat.

Chlor giebt mit Cholesterin ein Substitutionsproduct, nach der Formel $C_{26}H_{37}Cl_7O$ zusammengesetzt. Brom liefert ein Additionsproduct: Cholesterindibromid: $C_{26}H_{44}OBr_2$, kleine dünne nadelförmige, in Alkohol schwer, in Aether leicht, in Wasser gar nicht lösliche Krystalle, welche beim Erhitzen unter Verkohlung schmelzen. Durch Natriumamalgam wird es wieder in Cholesterin zurückverwandelt. Durch Salpetersäure oxydirt, liefert das Cholesterin neben flüchtigen fetten Säuren, worunter Essigsäure, Buttersäure und Capronsäure, Cholesterinsäure: $C_8H_{10}O_5$, die auch aus den Gallensäuren erhalten wird und dort beschrieben ist. Es ist auch hierdurch ein naher Zusammenhang des Cholesterins mit den Gallensäuren angedeutet.

Cholesterinsäure.

Darstellung.

Darstellung. Cholesterin-Gallensteine werden mit kochendem Wasser, welches Gallenfarbstoff, Gallensäuren und anorganische Salze aufnimmt, vollkommen erschöpft, und hierauf gepulvert mit Alkohol ausgekocht. Man filtrirt kochend heiss, worauf beim Erkalten das Cholesterin sich ausscheidet. Durch Umkrystallisiren wird es gereinigt.

Dem Cholesterin sehr ähnliche Körper sind das Ambrain: ein Bestandtheil der Ambra, wahrscheinlich ein Krankheitsproduct der Pottwale und Castorin, im Castoreum oder Bibergeil enthalten. Ambrain und Castorin.

3) Gallenpigmente.

Die Gallenfarbstoffe finden sich in der Galle des Menschen und der Thiere, ferner, wenngleich verändert, in den Darmcontentis, den festen Excrementen und unter pathologischen Verhältnissen im Blute und anderen serösen Flüssigkeiten, in der Milch, dem Harn, Speichel und Schweiss, endlich in Gallensteinen. Bei höheren Graden von Gelbsucht imbibiren sie sich sogar in die Gewebe, ja selbst in die Knorpel und Knochen. Gallenpigmente.

Man hat aus der Galle und aus Gallensteinen durch mehr oder weniger umständliche Verfahrungsweisen verschiedene braune, braunrothe, rothgelbe und grüne Pigmente dargestellt und sie nach ihrer Farbe Cholepyrrhin, Bilphäïn, Bilirubin, Bilifulvin, Bilifuscin, Biliverdin und Biliprasin genannt. Der Mangel an Krystallisationsfähigkeit aber, welcher die meisten dieser Farbstoffe charakterisirt, sowie an sonstigen scharf unterscheidenden Merkmalen macht es sehr schwierig, zu beurtheilen, welche davon als chemische Individuen, und welche als Gemenge zu betrachten sind; in welchem Verhältnisse sie endlich zu den ursprünglichen in der Galle enthaltenen Farbstoffen stehen, die, wie die Erfahrung lehrt, zu den veränderlichsten Substanzen gehören. Nicht nur unter dem Einflusse der Luft und chemischer Agentien verändern sich die letzteren nämlich sehr rasch, sondern in der Galle selbst sind sie verschieden, wie die verschiedene Farbe der Galle beweist. Die genauer studirten Gallenpigmente sind nachstehende:

Bilirubin: $C_{16}H_{18}N_2O_3$. Rein dargestellt, amorphes orangegelbes Pulver, oder aus Schwefelkohlenstoff, Benzol oder Chloroform sich ausscheidend, klinorhombische kleine Prismen, wenig löslich in Wasser, Aether und Wasser, leicht in kochendem Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol. In Alkalien mit rothgelber Farbe löslich. Die alkalischen Lösungen färben sich an der Luft allmählich grün, wobei das Bilirubin in Biliverdin: $C_{16}H_{20}N_2O_5$? übergeht. Durch reducirende Agentien, wie z. B. Natriumamalgam, wird das Pigment entfärbt. Dieser Farbstoff scheint mit dem früher unter dem Namen Bilifulvin beschriebenen identisch zu sein. Er verbindet sich mit einigen Basen. Bilirubin.

Bilifuscin: $C_{16}H_{20}N_2O_4$. Schwarzbraune, amorphe, glänzende Masse, zerrieben ein dunkelbraunes Pulver gebend, unlöslich in Wasser, Aether und Chloroform, in Weingeist leicht mit brauner Farbe löslich. Auch in Alkalien löslich und daraus durch Säuren ausgeschieden. Verbindet sich ebenfalls mit einigen Basen zu unbeständigen Verbindungen. Bilifuscin.

Biliprasin.

Biliprasin: $C_{16}H_{22}N_2O_6$. Glänzende, schwarze Masse, gepulvert grünlich-schwarz, unlöslich in Wasser, Aether und Chloroform, in Weingeist leicht mit grüner Farbe; auch in Alkalien löslich.

Ihren Formeln nach stehen diese Pigmente zu einander in sehr nahen Beziehungen.

Reaction auf Gallenpigmente.

Ihre Lösungen mit Salpetersäure, oder besser noch mit Salpetersäure, die salpetrige Säure enthält, versetzt, nehmen zuerst eine grüne, dann blaue, violette, rothe, endlich eine gelbe Färbung an (Reaction auf Gallenpigmente). Weingeistige alkalische Lösungen färben sich mit Salzsäure schön grün, auf tropfenweisen Zusatz von Salpetersäure ändert sich die Farbe ebenfalls in ein schönes Blau.

Elfter Abschnitt.

Alkaloïde.

In vielen Pflanzen, namentlich aber in gewissen Pflanzenfamilien, so den Papaveraceen, Solaneen, Cinchonaceen und Apocyneen finden sich eigenthümliche an Säuren gebundene organische Basen, deren basischer Charakter in der Regel ein sehr ausgesprochener ist (daher der Name Alkaloïde von ihrer chemischen Aehnlichkeit mit den Alkalien), und welche die wirksamen Bestandtheile durch ihre Heilkräfte oder ihre Giftigkeit ausgezeichneter Pflanzen sind, so zwar, dass die Wirkung zahlreicher als Heilmittel angewandter Pflanzen und Pflanzenextracte von ihrem Gehalte an Alkaloïden abhängig erscheint. Allgemeiner Charakter.

Die Alkaloïde verbinden sich mit Säuren zu wohlcharakterisirten Salzen, bläuen geröthetes Lackmuspapier und bräunen Curcuma, haben meist einen intensiv bitteren Geschmack, sind theils flüchtig, theils nichtflüchtig, in Wasser meist nur schwierig löslich, und werden durch Gerbsäure, Phosphormolybdänsäure, Phosphorwolframsäure, Metawolframsäure, Quecksilberchlorid, Platinchlorid (als dem Platinsalmiak ähnliche Doppelverbindungen) und Jodkalium-Jodquecksilber gefällt. Aus diesen Verbindungen werden sie durch Alkalien wieder in Freiheit gesetzt.

Ihrer Zusammensetzung nach bestehen sie entweder aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff und sind daher sauerstofffrei, oder sie enthalten ausser den obigen Elementarbestandtheilen auch noch Sauerstoff.

Die sauerstofffreien Alkaloïde sind flüchtig, die sauerstoffhaltigen nichtflüchtig.

Die flüchtigen und sauerstofffreien sind Aminbasen, d. h. sie leiten sich vom Ammoniak ab; die nichtflüchtigen und sauerstoffhaltigen sind vielleicht theilweise Ammoniumbasen. Doch ist ihre Constitution meist noch nicht genügend aufgeklärt. Ein einziges Alkaloïd ist bisher künstlich dargestellt.

Allgemeine Methoden ihrer Gewinnung.

Darstellung. Die flüchtigen Alkaloïde werden im Allgemeinen durch Destillation der sie enthaltenden Pflanzen und Pflanzentheile mit Wasser und einem fixen Alkali dargestellt. Das Kali oder Natron macht sie nämlich aus ihren Salzen, welche eben die betreffenden Pflanzen enthalten, frei und sie gehen dann mit den Wasserdämpfen über. — Die nichtflüchtigen dagegen erhält man gewöhnlich auf die Weise, dass man die betreffenden Pflanzentheile mit Wasser erschöpft, dem etwas Salzsäure, Schwefelsäure oder Essigsäure zugesetzt ist. Die die Salze des Alkaloïdes enthaltenden Auszüge werden eingedampft, und letzteres aus dem Rückstande durch kohlensaures Kali, durch Kalk, oder Bittererde gefällt. Der Niederschlag wird mit Alkohol ausgekocht, der das Alkaloïd aufnimmt.

Flüchtige Alkaloïde.

I. Flüchtige Alkaloïde.

Coniin.

Coniin: $C_8H_{15}N$. Ist in allen Theilen des Schierlings (*Conium maculatum*), am Reichlichsten aber, wie es scheint, den reifen Samen enthalten und bedingt die hohe Giftigkeit dieser Pflanze. Farbloses, öliges Liquidum von 0·89 specif. Gewicht; riecht durchdringend betäubend, schmeckt brennend und ist ein sehr heftiges Gift. Siedet bei 163·5°, löst Wasser auf, welches sich beim Erwärmen wieder abscheidet, da es in kaltem Wasser leichter löslich ist, wie in warmem. In Alkohol und Aether ist es in jedem Verhältnisse löslich. Das Coniin ist eine starke einsäurige Base, es neutralisirt die Säuren vollständig. Die Coniinsalze sind zum Theil krystallisirbar, aber im Allgemeinen sehr zerfliesslich. Coniin-Platinchlorid: $2(C_8H_{15}N)2HCl,PtCl_4$, krystallisirt in gelben Prismen, die in kochendem Alkohol löslich sind.

Coniin-Platinchlorid.

Bei Zutritt der Luft wird das Coniin ziemlich rasch unter Braunfärbung zersetzt, wobei Ammoniak gebildet wird. Aehnlich verhalten sich seine Salze. Oxydirende Agentien führen es in Buttersäure über. Leitet man trockne salpetrige Säure in Coniin ein, und setzt hierauf Wasser zu, so scheidet sich Azoconhydrin: $C_8H_{16}N_2O$, als hellgelbes Oel ab, welches mit Phosphorsäureanhydrid erhitzt, in Stickstoff, Wasser und den flüssigen Kohlenwasserstoff: Conylen: C_8H_{14}, zerfällt. Letzteres ist dem Acetylen ähnlich, und vereinigt sich direct mit 1 Mol. Brom.

Conylen.

Methylconiin.

Methylconiin: $C_8H_{14}(CH_3)N$, findet sich häufig im rohen Coniin des Handels, und wird durch Einwirkung von Jodmethyl auf Coniin in der Wärme und im zugeschmolzenen Rohre erhalten. Aethylconiin: $C_8H_{14}(C_2H_5)N$, wird in analoger Weise dargestellt. Beide Basen gehen durch abermalige Behandlung mit den Jodiden der Alkoholradicale in die Jodide der Ammoniumbasen Diäthylconiumhydroxyd und Methyläthylconiumhydroxyd über, aus welchen durch Behandlung mit Silberoxyd und Wasser die Basen selbst abgeschieden werden.

Lässt sich, wie es scheint, künstlich darstellen.

Das Coniin ist, wie es scheint, auf synthetischem Wege erhalten. Bei der Behandlung von Butyraldehyd mit alkoholischem Ammoniak entsteht neben anderen Producten eine nicht rein dargestellte Base: Dibutyral-

din: $C_{18}H_{17}NO$, welche der trockenen Destillation unterworfen, Coniin liefert. Das künstlich dargestellte Coniin zeigt jedoch einige von dem natürlichen abweichenden Eigenschaften.

Das Coniin ist, wie aus allen diesen Thatsachen hervorgeht, eine Imidbase, der wahrscheinlich die rationelle Formel $\left.\begin{matrix}C_8H_{14}{}'' \\ H\end{matrix}\right\} N$ zukommt.

Darstellung. Man erhält Coniin am leichtesten durch Destillation der Schierlingssamen mit verdünnter Kalilauge. Man neutralisirt das Destillat mit Schwefelsäure, dampft ein, behandelt den Rückstand mit Alkohol, der das schwefelsaure Coniin löst und zerlegt das durch Verdunsten des Alkohols gewonnene Salz durch Destillation mit Kalilauge. Darstellung.

Conhydrin: $C_8H_{17}NO$, ist eine in *Conium maculatum* neben Coniin vorkommende organische Base genannt, die farblose, irisirende Krystallblättchen darstellt, welche schon unter 100°C. vollständig sublimiren. Das Conhydrin ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich, reagirt stark alkalisch, und kann das Ammoniak aus seinen Salzen austreiben. Durch wasserfreie Phosphorsäure wird es unter Verlust von H_2O in Coniin übergeführt. Das Conhydrin ist nicht so giftig wie das Coniin. Conhydrin.

Nicotin: $C_{10}H_{14}N_2$. Ist in den Blättern und Samen der verschiedenen Tabackssorten (Nicotiana Tabacum) in wechselnder Menge enthalten. Feiner Havannataback enthält nur etwa 2 Proc., in schlechteren Tabackssorten sind bis zu 7 Proc. enthalten. Auch der Tabacksrauch enthält Nicotin. Farbloses, an der Luft bald nachdunkelndes, öliges Liquidum von 1·048 specif. Gew. Es schmeckt brennend, hat einen schwachen, beim Erhitzen jedoch betäubenden Tabacksgeruch, und ist höchst giftig. Es siedet bei 250° C. unter partieller Zersetzung, lässt sich aber im Wasserstoffgasstrome unzersetzt destilliren. Das Nicotin löst sich ziemlich schwer in Wasser, ist aber leicht löslich in Alkohol und Aether. Es reagirt alkalisch, ist eine zweisäurige Base und bildet mit Säuren leicht lösliche, schwierig krystallisirbare Salze. Nicotin.

Nicotin-Platinchlorid: $C_{10}H_{14}N_2, 2HCl, PtCl_4$, ist ein gelber, in Weingeist wenig löslicher Niederschlag. Nicotin-Platinchlorid.

Das Nicotin muss als eine Nitrilbase betrachtet werden, denn mit Jodäthyl behandelt, geht es in das Jodid einer stark alkalischen, nicht flüchtigen Ammoniumbase: Aethylnicotinoxydhydrat, über. Seine rationelle Formel dürfte daher sein: Aethylnicotinoxydhydrat.

$$\left.\begin{matrix}C_5H_7{}''' \\ C_5H_7{}'''\end{matrix}\right\} N_2 \text{ oder } C_{10}H_{14}{}^{VI}\} N_2.$$

Mit Brom in ätherischer Lösung behandelt, liefert das Nicotin bromwasserstoffsaures zweifach gebromtes Nicotinbromid, $C_{10}H_{12}Br_2N_2Br_2, HBr$, in hellrothen glänzenden Prismen, die beim Kochen mit Wasser in bromwasserstoffsaures Dibromnicotin, $C_{10}H_{12}Br_2N_2, HBr$, übergehen. Kali scheidet daraus Dibromnicotin ab, welches weisse nadelförmige, in Alkohol leicht lösliche Krystalle darstellt.

Darstellung. Tabacksblätter werden wiederholt mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgezogen, die Lösung wird eingedampft, hierauf mit kaustischem Kali destillirt, und das Destillat mit Aether, welcher das Nicotin aufnimmt, ge- Darstellung.

schüttelt. Man dunstet den Aether ab und destillirt das rückständige Nicotin im Wasserstoffgasstrome.

Sparteïn.

Sparteïn: $C_{15}H_{26}N_2$. In *Spartium scoparium* enthalten. Frisch destillirt ein farbloses, dickflüssiges Oel, schwerer als Wasser, von einem Geruch, der an den des Anilins erinnert und von sehr bitterem Geschmack. Es scheint ein narkotisches Gift zu sein, reagirt alkalisch und neutralisirt die Säuren unter Bindung von 2 Mol. derselben, vollständig. Bei 287° C. siedet es. In Wasser ist es wenig löslich und wird in Berührung damit bald opalisirend. An der Luft bräunt es sich. Die Sparteïnsalze sind grossentheils amorph. Das Platindoppelsalz: $C_{15}H_{26}N_2$, $2HCl, PtCl_4$, krystallisirt in grossen gelben Krystallen.

Gegen Jodäthyl verhält es sich wie Nicotin und ist eine keinen vertretbaren Wasserstoff mehr enthaltende tertiäre Diaminbase.

Darstellung.

Darstellung. Das Sparteïn wird aus dem Pfriemenkraut dargestellt, indem man das wässerige Decoct der Pflanze, welches beim Erkalten gallertartig erstarrt, mit etwas salzsäurehaltigem Wasser behandelt, die salzsaure Lösung concentrirt und hierauf mit Natronlauge destillirt. Aus dem Destillat wird die Basis durch Kochsalz abgeschieden, durch Natrium getrocknet und durch Rectification gereinigt.

II. Nichtflüchtige Alkaloïde.

Nichtflüchtige Alkaloïde.

Es gehören hierher die meisten arzneilich wichtigen Pflanzenbasen. Sie sind gewöhnlich fest, meist krystallisirbar, geruchlos, von bitterem Geschmack, in Wasser wenig löslich, leichter in kochendem Alkohol.

Alkaloïde des Opiums.

Alkaloïde des Opiums.

Im Opium, dem durch Einritzen der halbreifen Samenkapseln von *Papaver somniferum* ausfliessenden und nachher eingedickten Milchsafte, einem sehr wichtigen Arzneimittel, sind neben Mekonsäure und anderen Pflanzensäuren, bisher folgende Alkaloïde nachgewiesen:

Morphin, Codeïn, Thebaïn, Narceïn, Papaverin, Narcotin, Pseudomorphin, Rhoeadin, Mekonidin, Laudanin, Codamin, Lantophin, Opianin und Metamorphin. Es ist sehr fraglich, ob alle diese Basen als constante Bestandtheile des Opiums anzusehen sind, oder ob sie nicht vielmehr gewissen Entwickelungsphasen und Bodenverhältnissen der Pflanze, oder vielleicht auch bestimmten Zersetzungen und Uebergängen der constant vorkommenden Alkaloïde entsprechen. Viele davon endlich sind nur in so kleinen Mengen im Opium enthalten, dass es grosser Massen von Opium bedarf, um sie daraus zu isoliren. Wir werden daher nur die wichtigeren Opiumalkaloïde näher besprechen. Von allen Alkaloïden sind Morphin und Narcotin in den verschiedenen Opiumsorten bei weitem in grösster Menge vorhanden.

Morphin. Syn. Morphium: $C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O$. Das Morphin ist das wichtigste aller Opiumalkaloïde, da von ihm die Wirkung des Opiums abhängig ist, und es eines der wirksamsten und am häufigsten angewandten Arzneimittel darstellt. Morphin.

Es krystallisirt in farblosen, glänzenden Prismen, oder stellt durch Ammoniak aus seinen Lösungen gefällt, eine weisse pulverige Masse dar, schmeckt schwach bitter und besitzt deutlich alkalische Reaction. Beim Erwärmen schmilzt es zuerst unter Verlust seines Krystallwassers und wird in höherer Temperatur zersetzt. In Wasser, Aether, Chloroform und Benzol ist es nur sehr wenig (1 Thl. bedarf 1000 Thle. kaltes und 500 Thle. kochendes Wasser zur Lösung), in Alkohol dagegen viel leichter löslich. Mit 1 Mol. Säure verbindet es sich zu Salzen, welche im Allgemeinen leichter löslich sind; aus ihren Lösungen wird es aber durch Ammoniak, ebenso durch andere Alkalien, oder alkalische Erden gefällt. Im Ueberschuss der Letzteren aber ist der Niederschlag wieder löslich. Das Morphin wirkt rein narcotisch und ist daher in grösseren Dosen ein heftiges, tödtliches Gift. Seine Auflösungen bewirken eine Drehung der Polarisationsebene nach links.

Eine Auflösung von Morphin in concentrirter Schwefelsäure auf 100° C. erwärmt, färbt sich nach dem Erkalten mit einem Tropfen Salpetersäure versetzt, prachtvoll blauviolett (Erkennungsmittel für Morphin). Aehnlich wirkt unterchlorigsaures Natrium. Eisenchlorid bewirkt in der schwefelsauren Lösung des Morphins eine vorübergehende, dunkel violettrothe Färbung. Wird Morphin mit Natronkalk erhitzt, so entwickelt sich Methylamin.

Da die Wirkungen der Morphinsalze denen des Morphins vollkommen gleichen, und sie in Wasser und Alkohol leichter löslich sind, werden sie in der Medicin vorzugsweise angewendet, und zwar namentlich das essigsaure und das salzsaure Morphin. Morphinsalze.

Salzsaures Morphin: $C_{17}H_{19}NO_3,HCl + 3H_2O$. Krystallisirt in feinen Prismen, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Platinchlorid erzeugt in seinen Lösungen einen gelben Niederschlag von Morphin-Platinchlorid: $2(C_{17}H_{19}NO_3)\ 2HCl,PtCl_4$. Salzsaures Morphin.

Essigsaures Morphin, das wohl am häufigsten angewendete Präparat, bildet zerfliessliche, in Wasser leicht lösliche kleine Nadeln, oder ein weisses, sehr bitter schmeckendes Pulver. Essigsaures und

Schwefelsaures Morphin: $2(C_{17}H_{19}NO_3)H_2SO_4 + 5H_2O$, krystallisirt in seidenglänzenden Prismen. Schwefelsaures Morphin.

Das Morphin ist eine tertiäre Aminbase; es enthält keinen vertretbaren Wasserstoff mehr; denn behandelt man es mit Jodäthyl, so erhält man das Jodid einer Ammoniumbase: $C_{19}H_{24}NO_3,J$.

Im Uebrigen ist seine Constitution unbekannt.

Darstellung. Es giebt viele Methoden der Gewinnung des Morphins. Eine der zweckmässigsten ist folgende: Man erschöpft das Opium mit Wasser, setzt Kalkmilch im Ueberschuss zu, wodurch das anfänglich mit der Mekonsäure und anderen Basen gefällte Morphin wieder gelöst wird, und fügt Darstellung.

zu der concentrirten Lösung Salmiak, wodurch das Morphin gefällt wird, indem der Salmiak sich mit dem Kalk in Chlorcalcium und freies Ammoniak umsetzt, in welchem das Morphin unlöslich ist. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird es gereinigt.

Durch Einwirkung von rauchender Salzsäure bei 150°, ebenso aber auch durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure geht das Morphin unter Wasseraustritt in eine sehr merkwürdige neue Base über, in

Apomorphin.

Apomorphin: $C_{17}H_{17}NO_2$, im freien Zustande ein weisses, sich aber an der Luft rasch grün färbendes Pulver, löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform. Das einmal grün gewordene Apomorphin löst sich in Wasser und Alkohol mit grüner, in Aether und Benzol mit rosapurpurner, in Chloroform mit violetter Färbung. Einsäurige Base. Die Base selbst, sowie ihre Salze haben eine von dem Morphin total abweichende physiologische Wirkung. Sie bewirken nämlich in sehr kleiner Dose schon Erbrechen.

Codeïn.

Codeïn, Methylmorphin: $C_{18}H_{21}NO_3 + H_2O$. Krystallisirt in grossen vierseitigen Prismen des rhombischen Systems mit 1 Mol. Krystallwasser, wasserfrei aber in Octaëdern. Es zeichnet sich vor den übrigen Opiumalkaloïden durch seine viel leichtere Löslichkeit in Wasser aus: es schmilzt bei 150° C., zersetzt sich in höherer Temperatur, reagirt alkalisch und ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich; auch in Ammoniak ist es löslich, unlöslich dagegen in Kali. Es scheint ebenfalls narcotisch zu wirken.

Die Codeïnsalze sind neutral, krystallisirbar und in Wasser löslich.

Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure bildet sich zunächst das salzsaure Salz einer chlorhaltigen Base: salzsaures Chlorcodid, $C_{18}H_{20}ClNO_2, HCl$, aus welchem durch kohlensaures Natrium die chlorhaltige Base als weisses Pulver gefällt wird. Wird aber salzsaures Chlorcodid oder Codeïn längere Zeit mit rauchender Salzsäure auf 140 bis 150° erhitzt, so entstehen Apomorphin und Chlormethyl. Chlorwasserstoffsaures Chlorcodid mit Wasser auf 130 bis 140° erhitzt, spaltet sich in Salzsäure und salzsaures Codeïn. Beim Erhitzen mit Natronkalk giebt es Methylamin und Trimethylamin.

Darstellung.

Darstellung. Das Codeïn wird durch Ammoniak nicht gefällt, es bleibt daher bei der Darstellung des Morphins in der Lösung, aus der man Morphin und Narcotin durch Ammoniak abgeschieden hat. Die Lösung wird eingedampft, aus der concentrirten Lösung das Codeïn durch Kali gefällt, und der Niederschlag mit Aether behandelt, der das Codeïn aufnimmt und beim Verdunsten in Krystallen absetzt.

Narcotin.

Narcotin: $C_{22}H_{23}NO_7$. Das Narcotin krystallisirt in kleinen rhombischen Prismen, ist ohne Geschmack und ohne Reaction auf Pflanzenfarben, in Wasser und Alkalien unlöslich, dagegen löslich in Alkohol und Aether. Seine Lösungen drehen die Polarisationsebene nach rechts. Bei 170° C. schmilzt es, wird aber in höherer Temperatur zersetzt. Die physiologischen Wirkungen des Narcotins sind nicht genügend consta-

tirt, jedenfalls ist es weniger giftig, als das Morphin. Es ist eine nur schwache einsäurige Salzbasis, die mit Säuren krystallisirbare Salze bildet, die theilweise durch Wasser schon zersetzt werden. Sie schmecken bitter und werden aus ihren Auflösungen durch Kali und Kalk gefällt.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Narcotin zu einer gelben Lösung auf, welche beim Erwärmen zuerst blutroth, dann dunkelviolett wird. Erhitzt man es mit Wasser auf 250°, so bildet sich Trimethylamin; erhitzt man es mit Chlor- oder Jodwasserstoffsäure, so treten successive drei Methylgruppen als Methylchlorid- oder Jodid aus, und es bilden sich drei neue noch wenig studirte Basen: Dimethylnornarcotin: $C_{21}H_{21}NO_7$, Methylnornarcotin: $C_{20}H_{19}NO_7$ und Nornarcotin: $C_{19}H_{17}NO_7$.

Bei längerem Erhitzen mit Wasser spaltet sich das Narcotin in Meconin: $C_{10}H_{10}O_4$, einen im Opium fertig gebildeten indifferenten, leicht löslichen krystallisirbaren Körper und in Meconin.

Cotarnin: $C_{12}H_{13}NO_3$, eine starke, in farblosen Prismen krystallisirende organische Base, die deutlich alkalisch reagirt, sehr bitter schmeckt, in kochendem Wasser leicht löslich ist und sich mit Säuren zu wohl krystallisirbaren Salzen vereinigt. Das Platindoppelsalz erhält man auch unmittelbar durch Behandlung von Narcotin mit Platinchlorid. Beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure geht es in eine stickstofffreie Säure: Cotarninsäure: $C_{11}H_{12}O_5$, die wahrscheinlich zweibasisch ist und in salpetersaures Methylamin über. Cotarnin.

Oxydirende Agentien verwandeln Narcotin in Cotarnin, Opiansäure (S. 527) unter Umständen (bei Anwendung verdünnter Salpetersäure) auch in Hemipinsäure (S. 527) und Meconin.

Darstellung. Das Narcotin wird aus dem Opiumauszuge durch Ammoniak, zugleich mit Morphin gefällt. Behandelt man diesen Niederschlag mit Aether, so löst dieser das Narcotin auf. Ein grosser Theil des Narcotins, welches im Opium enthalten ist, bleibt aber bei der Extraction desselben mit Wasser ungelöst zurück, und kann daraus durch salzsäurehaltiges Wasser ausgezogen werden. Aus dieser Lösung fällt man es durch kohlensaures Natrium aus. Darstellung.

Thebaïn: $C_{19}H_{21}NO_3$. Farblose Krystalle, alkalisch reagirend, von scharfem Geschmack und wenig löslich in Wasser. Das salzsaure Salz ist sehr giftig und geht beim Kochen mit Salzsäure in zwei isomere Basen: Thebenin und Thebaicin über. Thebaïn.

Narceïn: $C_{23}H_{29}NO_9$. Farblose, kleine Prismen von schwach bitterem Geschmack, leicht löslich in kochendem Wasser, unlöslich in Aether. Bei 145° schmelzbar. Wird von Jod blau wie Stärke gefärbt, wenn nicht ein zu grosser Ueberschuss von Jod angewendet wird. Wirkt schlafbringend. Narceïn.

Papaverin: $C_{20}H_{21}NO_4$. In Wasser unlösliche, farblose Prismen; giebt schön krystallisirte Salze, wird mit concentrirter Schwefelsäure blau und ist nicht giftig. Papaverin.

Oxymorphin.

Oxymorphin (Pseudomorphin): $C_{17}H_{19}NO_4$. Glänzendes aus feinen Nadeln bestehendes Pulver. Nur in Alkalien löslich. Auch die Salze sind schwer löslich.

Rhoeadin.

Rhoeadin: $C_{21}H_{21}NO_6$. Kleine weisse, bei 232° schmelzende Prismen, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Ammoniak, Sodalösung und Kalkwasser; theilweise sublimirbar. Nicht giftig. Ist im Opium, aber auch in Papaver Rhoeas enthalten.

Die Formeln der übrigen aus dem Opium dargestellten Alkaloïde sind:

Mekonidin: $C_{21}H_{23}NO_4$, **Laudanin**: $C_{20}H_{25}NO_3$, **Codamin**: $C_{19}H_{23}NO_3$, **Lantophin:** $C_{23}H_{25}NO_4$.

Von den Opiumalkaloïden sind homolog:

Morphin	$C_{17}H_{19}NO_3$		Papaverin	$C_{21}H_{21}NO_4$
Codeïn	$C_{18}H_{21}NO_3$	und	Lantophin	$C_{23}H_{25}NO_4$
Codamin	$C_{19}H_{23}NO_3$			
Laudanin	$C_{20}H_{25}NO_3$			

Alkaloïde der Cinchoneen.

Alkaloïde der Cinchoneen.

In den Rinden verschiedener *Cinchona*-Arten, die unter der generellen Bezeichnung Chinarinden in den Handel gebracht werden und sehr wirksame Arzneimittel darstellen, kommen neben Chinasäure, Chinagerbsäure, Chinaroth, anorganischen Salzen u. dgl. verschiedene Alkaloïde vor, von denen die wichtigsten die Basen der echten Chinarinden: Chinin und Cinchonin sind.

Ausserdem gehören hierher die dem Chinin isomeren Basen: Chinidin und Conchinin, das dem Cinchonin isomere Cinchonidin, und die nur in wenigen Chinarinden vorkommenden Basen: Aricin, $C_{23}H_{26}N_2O_4$, und Paytin, $C_{21}H_{24}N_2O + H_2O$.

Man nimmt an, dass in den gelben Rinden, besonders *China regia*, das Chinin vorherrsche, in den grauen das Cinchonin, während in den rothen beide Basen etwa in gleicher Menge vorhanden wären. Die anderen Alkaloïde scheinen auf einzelne Rinden beschränkt zu sein. Das wichtigste von allen diesen Alkaloïden ist das

Chinin.

Chinin. Syn. Chininum: $C_{20}H_{24}N_2O_2$. Aus einer ätherischen Lösung krystallisirt diese Base mit 3 Mol. Krystallwasser in seideglänzenden Nadeln, aus seinen Lösungen in Säuren wird es aber als weisser käsiger Niederschlag gefällt, der zu einer weissen erdigen Masse eintrocknet. In kaltem Wasser ist es sehr wenig löslich, auch in kochendem ziemlich schwierig; 1 Thl. Chinin bedarf nämlich 900 Thle. kochendes Wasser zur Auflösung; leichter löslich ist es übrigens in Kalkwasser und solchem, welches etwas Ammoniak oder Chlorkalium enthält. In Alkohol und Aether löst es sich leicht auf. Seine Lösungen fluoresciren. Alkoholische Lösungen des Chinins lenken die Polarisationsebene des Lichtes

nach links ab. Das Chinin schmeckt intensiv und nachhaltig bitter, reagirt alkalisch und schmilzt erhitzt zu einer harzartigen Masse, bei etwa 120° C.; in höherer Temperatur zersetzt es sich.

Chinin und namentlich seine Salze gehören zu den wirksamsten und segensreichsten Arzneimitteln. Das Chinin wirkt nämlich mit grosser Sicherheit fiebervertreibend, und dem Gehalte an diesem Alkaloïde verdanken auch die Chinarinden ihren Ruf als Fiebermittel. Aus diesem Grunde werden letztere gegenwärtig, wo es sich um ein Fiebermittel handelt, selten mehr angewendet, da bei dem schwankenden Gehalte der Chinarinden, der Arzt die Dosis an wirklichem Heilmittel, die er giebt, gar nicht kennt. Man wendet daher das Chinin lieber gleich selbst an, und zwar gewöhnlich in Form eines löslicheren Chininsalzes. Ist ein sehr wichtiges, durch kein anderes zu ersetzendes Fiebermittel.

Das Chinin, eine zweisäurige Base, verbindet sich mit Säuren zu zwei Reihen von Salzen: **neutralen** und **sauren**. Die meisten sind krystallisirbar, sie schmecken intensiv bitter und werden ausser durch Alkalien, Platinchlorid und Gerbsäure, auch durch Oxalsäure gefällt. Die neutralen Salze sind in Wasser ziemlich schwierig löslich, die sauren reagiren sauer und sind leicht löslich. Setzt man zur Lösung eines Chininsalzes Chlorwasser und hierauf sogleich kaustisches Ammoniak, so färbt sie sich schön grasgrün. Man benutzt dieses Verhalten zur Erkennung des Chinins, da es sehr charakteristisch und in hohem Grade empfindlich ist. Chininsalze. Reaction auf Chinin.

Schwefelsaures Chinin, neutrales: $2(C_{20}H_{24}N_2O_2)H_2SO_4 + 7H_2O$. Dieses Salz ist das in der Medicin als *febrifugum* am häufigsten gebrauchte Chininpräparat. Es krystallisirt in langen glänzenden Nadeln, die an der Luft bald Krystallwasser verlieren und zu einem weissen Pulver zerfallen. In reinem Wasser ist es schwierig, in angesäuertem leicht löslich, ebenso in Alkohol. Seine Lösungen zeigen die Erscheinung der **Fluorescenz** (sie schillern prachtvoll blau) in ausgezeichnetem Grade. Es schmeckt intensiv bitter. Schwefelsaures Chinin.

Schwefelsaures Chinin, saures: $C_{20}H_{24}N_2O_2, H_2SO_4$, ist ebenfalls krystallisirbar. Längere Zeit bei 100° C. getrocknet, leuchtet es im Dunkeln. Es ist leicht löslich.

Versetzt man die Lösung von schwefelsaurem Chinin mit Essigsäure und alkoholischer Jodtinctur, so scheiden sich alsbald Krystalle einer ebensowohl durch ihre Zusammensetzung, wie durch ihr optisches Verhalten merkwürdigen Verbindung: des

Schwefelsauren Jodchinins: $C_{20}H_{24}N_2O_2J_2, H_2SO_4 + 5H_2O$, aus. Dasselbe krystallisirt in grossen dünnen Platten, welche das Licht wie Turmalin polarisiren. Im reflectirten Lichte erscheinen sie grün metallglänzend, wie die Flügeldecken der Canthariden, im durchfallenden fast farblos. Legt man zwei Platten so aufeinander, dass sich ihre Längsrichtungen im rechten Winkel schneiden, so lassen sie kein Licht mehr durch. Schwefelsaures Jodchinin.

Salzsaures Chinin (einfach saures), $C_{20}H_{24}N_2O_2HCl + 1^1/_2H_2O$, krystallisirt in langen, seideglänzenden Nadeln, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind. Auch dieses Salz wird als Arzneimittel vielfach angewendet. Ebenso das **valeriansaure Chinin**.

Darstellung.

Darstellung des Chinins. Das Chinin ist am reichlichsten in der Königs-Chinarinde: *China regia* von *Cinchona Calisaya* (2 bis 3 Proc. neben 0·2 bis 0·3 Proc. Cinchonin) enthalten und wird daraus gewonnen, indem man die Rinde mit schwefelsäurehaltigem Wasser erschöpft, aus der Lösung durch kohlensaures Natrium, oder Magnesia die Basen ausfällt, und aus dem Niederschlage das Chinin durch Aether auszieht. Das schwefelsaure Chinin erhält man im Grossen, indem man die Chinarinden mit salzsäurehaltigem Wasser erschöpft, die Lösung durch kohlensaures Natrium fällt und den Niederschlag mit kochendem Alkohol behandelt. Man neutralisirt die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, und erhält beim Verdunsten schwefelsaures Chinin krystallisirt, während schwefelsaures Cinchonin in der Mutterlauge bleibt.

Das Chinin ist eine tertiäre Diaminbase, denn es giebt mit Jodmethyl und Jodäthyl nichtflüchtige, stark alkalische Ammoniumbasen.

Cinchonin.

Cinchonin: $C_{20}H_{24}N_2O$. Krystallisirt in kleinen vierseitigen Prismen, die intensiv bitter schmecken, in kochendem Wasser schwer, in Alkohol leichter, aber gar nicht in Aether löslich sind. Die Lösungen reagiren alkalisch. Bei 257° C. schmilzt es und zersetzt sich in höherer Temperatur. Es wirkt weniger fiebervertreibend als das Chinin, gleicht ihm aber in seinem übrigen Verhalten sehr. Seine Lösungen sind dextrogyr. Mit Kalihydrat erhitzt, liefert es wie auch das Chinin Chinolin und homologe Basen (s. u.); es bildet mit Säuren zwei Reihen von Salzen, die denen des Chinins gleichen, aber leichter löslich sind als diese. Das neutrale schwefelsaure Cinchonin bildet grosse perlmutterglänzende Krystalle.

Mit Chlor und Brom liefert das Cinchonin Substitutionsderivate. Behandelt man Dibromcinchonin: $C_{20}H_{22}Br_2N_2O$, mit alkoholischer Kalilauge, so erhält man eine dem Chinin isomere, aber damit nicht identische Base: Oxycinchonin.

Darstellung.

Darstellung. Am reichsten an Cinchonin (über 2 Proc.) sind die grauen Chinarinden (*China Loxa, China Huanuco*). Die Darstellung des Cinchonins, resp. die Trennung desselben von Chinin ist beim Chinin angegeben. Sie beruht auf der leichteren Krystallisirbarkeit des schwefelsauren Chinins, oder auf der Löslichkeit des Chinins in Aether.

Auch das Cinchonin ist eine tertiäre Diaminbase.

Chinidin.

Chinidin (Conchinin): $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 2H_2O$. Diese dem Chinin isomere Basis findet sich vorzüglich in der sogenannten Pitayarinde und in dem Chinoidin, einem harzartigen, braunen, durch Fällung der Mutterlaugen des Chinins mit Alkalien erhaltenen Handelsproducte, welches als billiges Fiebermittel Anwendung findet.

Das Chinidin krystallisirt in grossen, glasglänzenden Prismen, die in Aether sehr schwer, in Alkohol aber leicht löslich sind, beim Erhitzen schmelzen und sich in höherer Temperatur zersetzen. Die Lösungen drehen die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts. Die Chinidinsalze unterscheiden sich von den Chininsalzen hauptsächlich dadurch, dass sie in Wasser leichter löslich sind.

Das Chinidin wird aus dem Chinoïdin im Grossen in den Chininfabriken dargestellt durch Ausziehen mit wenig Aether, Zusatz von Alkohol zu der ätherischen filtrirten Lösung und langsames Verdunsten derselben. Es wird dem Chinin nicht selten beigemischt. Ueber seine arzneilichen Wirkungen scheinen keine Erfahrungen vorzuliegen.

Cinchonidin: $C_{20}H_{24}N_2O$. Diese dem Cinchonin isomere Base kommt in einigen Chinarinden des Handels: der *China Bogota* und der *China Maracaibo*, vor. Cinchonidin.

Wasserfreie, grosse, glasglänzende Krystalle, die bei 175° C. schmelzen und in höherer Temperatur sich zersetzen. In Aether sind sie ziemlich schwer löslich, leicht dagegen in Weingeist. Seine Lösungen drehen die Polarisationsebene des Lichtes nach links, während die des damit isomeren Cinchonins dieselbe nach rechts drehen.

Alkaloïde der Strychneen.

In den Früchten und auch anderen Theilen der *Strychnos*-Arten (Familie *Apocyneae*), namentlich in den Samen und der Rinde von *Strychnos Nux vomica* und *Strychnos Ignatii*, ferner in dem Holze von *Strychnos colubrina* sind zwei sehr giftige Alkaloïde enthalten, nämlich: Alkaloïde der Strychneen.

Strychnin $C_{21}H_{22}N_2O_2$
Brucin $C_{23}H_{26}N_2O_4$.

Strychnin: $C_{21}H_{22}N_2O_2$. Ist vorzugsweise in den sogenannten Brechnüssen: *Nux vomica* (Krähenaugen), enthalten: den in den Früchten des Krähenaugenbaums (*Strychnos Nux vomica*) liegenden platten Samen, die bekanntlich sehr giftig sind, und auch als Arzneimittel gebraucht werden. Ebenso ist in den Samen von *Strychnos Ignatii*, eines Schlingstrauches der Philippinen, die unter dem Namen Ignatiusbohnen (*fabae St. Ignatii*) bekannt sind, Strychnin enthalten und zwar reichlicher als in den übrigen Strychneen. Strychnin.

Das Strychnin krystallisirt in farblosen vierseitigen Säulen, die einen ausserordentlich bitteren Geschmack besitzen, und in Wasser und wasserfreiem Alkohol kaum löslich sind; in kochendem wasserhaltigen Alkohol, in Benzol und Chloroform sich dagegen auflösen. Die Lösungen reagiren alkalisch und lenken den polarisirten Lichtstrahl nach links ab. Beim Erhitzen zersetzt sich das Strychnin ohne zu schmelzen. Es ist eines der stärksten Gifte, mit einer besonderen Beziehung zum motorischen Theile des Nervensystems. Schon sehr kleine Mengen genügen, um bei Thieren heftige tetanische Krämpfe hervorzurufen; wenige Centigramme tödten Menschen unter den Erscheinungen des Starrkrampfs. In Minimaldosen findet es aber als Arzneimittel bei Nervenlähmungen etc. Anwendung.

Mit Säuren verbindet es sich zu krystallisirbaren Salzen, die leichter Strychninsalze.

löslich sind als das reine Strychnin, so wie dieses höchst bitter schmecken und selbem an giftiger Wirkung nicht nachstehen.

Von den Strychninsalzen werden folgende ärztlich angewendet:

Salpetersaures Strychnin.

Salpetersaures Strychnin: $C_{21}H_{22}N_2O_2$, HNO_3. Krystallisirt in weissen, perlmutterglänzenden Nadeln, verpufft beim Erhitzen schwach und ist in Wasser und Weingeist löslich. Es ist das am häufigsten ärztlich angewendete Strychninsalz.

Schwefelsaures Strychnin.

Schwefelsaures Strychnin: $2(C_{21}H_{22}N_2O_2)$, $H_2SO_4 + 7H_2O$, stellt kleine, in kaltem Wasser lösliche Prismen dar.

Salzsaures Strychnin.

Salzsaures Strychnin: $C_{21}H_{22}N_2O_2$, $HCl + 1\frac{1}{2}H_2O$. In Wasser leicht lösliche Krystallwarzen. Platinchlorid fällt aus der Lösung Strychnin-Platinchlorid: $2(C_{21}H_{22}N_2O_2)$ $2HCl$, $PtCl_4$.

Essigsaures Strychnin.

Essigsaures Strychnin ist ein sehr leicht lösliches Salz.

Die Auflösungen der Strychninsalze werden durch Rhodankalium krystallinisch gefällt.

Erkennung des Strychnins.

Das Strychnin lässt sich durch zwei sehr charakteristische Reactionen erkennen, auch wenn nur sehr geringe Mengen desselben vorhanden sind. Fügt man nämlich zu reinem Strychnin etwas chromsaures Kalium und dann etwas concentrirte Schwefelsäure, so tritt eine schön violettblaue Färbung ein, die allmählich in Roth übergeht. Durch Bleisuperoxyd und concentrirte Schwefelsäure, die eine Spur von Salpetersäure enthält, tritt eine intensive dunkelblaue Färbung ein, die alsbald in Violettroth übergeht. Auch mit Strychninsalzen treten beide Reactionen ein.

Darstellung.

Darstellung. Man stellt das Strychnin gewöhnlich aus den Krähenaugen dar. Dieselben werden gepulvert mit kochendem Wasser erschöpft, die Lösung zur Syrupsdicke abgedampft und mit Kalkhydrat vermischt. Der Niederschlag, welcher Strychnin und Brucin enthält, wird mit Alkohol ausgekocht und die Lösung verdampft, wobei das Strychnin zuerst auskrystallisirt.

Brucin.

Brucin: $C_{23}H_{26}N_2O_4 + 4H_2O$. Diese Base ist steter Begleiter des Strychnins, findet sich aber besonders reichlich, nach Einigen ohne Strychnin in der falschen Angusturarinde.

Es krystallisirt mit 4 Molekülen Krystallwasser in farblosen, vierseitigen Prismen, die in Wasser wenig, nicht in Aether, aber leicht in Alkohol löslich sind. Zersetzt sich beim Erhitzen, nachdem es sein Krystallwasser verloren hat, schmeckt intensiv bitter und wirkt auf den thierischen Organismus ähnlich wie Strychnin, nur minder heftig. Seine Lösungen lenken den polarisirten Lichtstrahl nach links ab. Durch Salpetersäure wird es charakteristisch roth gefärbt, eine Eigenschaft, die dem Strychnin abgeht. Um zu sehen, ob Strychnin Brucin beigemengt enthält, hat man daher nur mit Salpetersäure zu behandeln. Bei der Einwirkung concentrirter Salpetersäure entwickelt sich dabei Salpetrigsäure-Methyläther, und auf Zusatz von Wasser scheidet sich eine schwache Nitrobase: $C_{20}H_{22}(NO_2)_2O_5$: Cacotelin, in gelben Krystallen aus, während die Lösung Oxalsäure enthält. Beim Erwärmen mit Braunstein und Schwefelsäure liefert das Brucin Methylalkohol.

Erkennung von Brucin im Strychnin.

Cacotelin.

Die Salze des Brucins sind krystallisirbar und denen des Strychnins sehr ähnlich, nur löslicher.

Darstellung. In der Mutterlauge, aus der bei der Darstellung des Strychnins dieses auskrystallisirt ist, bleibt noch Brucin und ein Theil des Strychnins. Man neutralisirt mit sehr verdünnter Salpetersäure, und lässt die Salze auskrystallisiren, wobei ebenfalls wieder zuerst das salpetersaure Strychnin krystallisirt, während das salpetersaure Brucin in der Mutterlauge bleibt. Man löst letzteres in Wasser und fällt das Brucin durch Ammoniak aus. Darstellung.

Curarin: $C_{10}H_{15}N$?, ist der wirksame Bestandtheil des Curare oder javanischen Pfeilgiftes, welches von den Javanesen aus dem Milchsafte von Strychnos Tieuté und vielleicht auch anderer Strychnosarten bereitet wird. Das Curarin stellt farblose sehr bitter schmeckende Krystalle dar und ruft in geringster Dose subcutan injicirt, rasch Lähmung und Tod hervor. Curarin.

Alkaloïde der Ranunculaceen und Colchiceen.

Diese sind gewöhnlich sehr scharf schmeckend und bewirken heftige Entzündungen der Schleimhäute. Sie finden sich in verschiedenen Theilen der hierher gehörigen Pflanzen, namentlich aber in den Wurzeln und Samen. Es gehören hierher: Alkaloide der Ranunculaceen und Colchiceen.

Veratrin:	$C_{32}H_{52}N_2O_8$
Jervin:	$C_{30}H_{46}N_2O_3$
Delphinin:	$C_{24}H_{35}NO_2$
Colchicin:	$C_{17}H_{19}NO_5$

Der Name dieser Alkaloïde deutet vielfach schon ihr Vorkommen an. Wir handeln nur das Veratrin und Colchicin ausführlicher ab:

Veratrin: $C_{32}H_{52}N_2O_8$. Dieses Alkaloïd kommt im Sabadillsamen (*Veratrum Sabadilla*), und in der weissen Nieswurzel (*Veratrum album*) vor. Das Veratrin krystallisirt in farblosen, kleinen, an der Luft verwitternden Prismen, die unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol und Aether sind. Es schmeckt scharf, ist sehr giftig und erregt in sehr geringer Menge als Staub und in Auflösung heftiges Niesen. In der Wärme schmilzt es leicht zu einer harzartigen Masse, und wird in höherer Temperatur zersetzt. Mit Schwefelsäure wird es gelb, roth und zuletzt violett. In concentrirter Salzsäure löst es sich zu einer farblosen Flüssigkeit auf, die gekocht sich allmählich violettroth färbt. Seine Salze sind noch wenig gekannt. Veratrin.

Die Darstellung dieser Base ist ähnlich der der vorhergehenden.

Colchicin: $C_{17}H_{19}NO_5$, in allen Theilen von *Colchicum autumnale* enthalten. Farblose, amorphe Masse von bitterem und zugleich kratzendem Geschmack. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Colchicin.

Schmilzt bei 140°, und zeigt nur sehr schwach ausgesprochene basische Eigenschaften. Ist giftig und bewirkt schon in kleinen Dosen Erbrechen und Durchfall. Geht mit verdünnten Säuren erwärmt in das isomere Colchiceïn über, welches eine krystallisirbare schwache Säure darstellt.

In ihrem Vorkommen vereinzelter stehende Alkaloïde.

Atropin.

Atropin: $C_{17}H_{23}NO_3$. Ist in allen Theilen von *Atropa Belladonna* und *Datura Stramonium* enthalten, welche beide Pflanzen, namentlich aber der Saft, sehr giftig sind und als Arzneimittel mehrfach angewandt werden.

Krystallisirt in feinen weissen Prismen, schmeckt unangenehm bitter und scharf, und ist in Wasser und Alkohol löslich. Beim Erwärmen auf 90° schmilzt es und zersetzt sich in höherer Temperatur. In Auflösung, auch seiner Salze, ist das Atropin leicht zersetzbar, unter Bildung von Ammoniak. Ist sehr giftig, und bewirkt in kleinster Menge starke Pupillenerweiterung.

Mit Barytwasser oder mit Salzsäure in zugeschmolzenen Glasröhren erhitzt, spaltet es sich in Tropasäure: $C_9H_{10}O_3$ (vergl. S. 512), und in eine neue Base: Tropin.

Das Tropin, $C_8H_{15}NO$, krystallisirt aus Aether, in auch in Wasser und Alkohol leicht löslichen, farblosen, bei 61° schmelzenden Tafeln. Es bildet gut charakterisirte, krystallisirbare Salze.

Darstellung.

Darstellung. Sie ist eine ähnliche, wie jene der übrigen nichtflüchtigen Alkaloide. Die zu Anfang der Blüthezeit gesammelte Tollkirsche wird ausgepresst, das Albumin des Saftes durch Aufkochen coagulirt und das Filtrat, bis auf ein geringes Volumen eingedampft, mit Kalilauge und Chloroform geschüttelt. Hierbei nimmt das Chloroform das Atropin auf, und lässt es nach dem Abdestilliren des Ersteren zurück. Durch Binden an Schwefelsäure, Fällen aus der Lösung durch kohlensaures Kali, und Umkrystallisiren aus Weingeist wird es rein erhalten.

Das früher unter dem Namen Daturin bekannte, aus Stechapfel dargestellte Alkaloïd ist mit Atropin identisch.

Cocain.

Cocain: $C_{17}H_{21}NO_4$. Diese Base ist in der *Coca*, den in Südamerika von den Indianern als Genussmittel benutzten Blättern von *Erythroxylon*-Arten enthalten, jedoch nur in geringer Menge.

Krystallisirt in kleinen farb- und geruchlosen Prismen, ist wenig löslich in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether. Es reagirt alkalisch, liefert jedoch nur schwierig krystallisirbare Salze, schmeckt bitter, schmilzt bei 98° C. und zersetzt sich in höherer Temperatur. Erhitzt man es mit Salzsäure, so spaltet es sich unter Aufnahme von 2 Mol. H_2O in Benzoësäure, Methylalkohol und eine neue Base: Ecgonin:

$$\underset{\text{Cocain}}{C_{17}H_{21}NO_4} + 2\,H_2O = \underset{\text{Benzoësäure}}{C_7H_6O_2} + \underset{\text{Methylalkohol}}{CH_4O} + \underset{\text{Ecgonin}}{C_9H_{15}NO_3}$$

Ecgonin: $C_9H_{15}NO_3 + H_2O$, krystallisirt in farblosen, glasglänzenden bei 198° schmelzenden in Wasser leicht löslichen Prismen. Ecgonin.

Die Cocablätter enthalten ausserdem noch ein wenig studirtes flüssiges und flüchtiges Alkaloid: Hygrin.

Darstellung des Cocains. Man erschöpft die Cocablätter mit Regenwasser, fällt den Auszug mit Bleizucker, entfernt aus dem Filtrat das überschüssige Blei durch schwefelsaures Natron, concentrirt die Flüssigkeit, versetzt sie mit kohlensaurem Natrium und schüttelt mit Aether, welcher das Cocain aufnimmt und nach dem Verdunsten hinterlässt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird es gereinigt. Darstellung.

Physostigmin. Syn. Eserin: $C_{15}H_{21}N_3O_2$. Diese Base ist in den Calabarbohnen, den äusserst giftigen Samen von *Physostigma venenosum*, einer *Leguminose Calabars* (Ober-Guinea), enthalten. Physostigmin.

Gelbe, amorphe, schon bei + 45° schmelzende Masse, leicht löslich in Alkohol und Aether, Benzol, Chloroform, weniger leicht in Wasser; durch kochendes Wasser partiell zersetzt. Ist stark alkalisch, geschmacklos, aber äusserst giftig, lähmt die motorischen Nerven und bewirkt bedeutende Pupillencontraction. Es selbst, so wie auch seine Salze zersetzen sich in wässeriger Lösung an der Luft unter Rothfärbung.

Berberin: $C_{20}H_{17}NO_4$. Dieses schwache Alkaloid ist in der Wurzel von *Berberis vulgaris*, in der Columbowurzel (*Cocculus palmatus*), in *Coscinium fenestratum* und in vielen anderen zu den *Anonaceen*, *Ranunculaceen* und *Menispermeen* zählenden Pflanzen, namentlich ostindischer, chinesischer oder auch wohl südamerikanischer Heimath, enthalten. Berberin.

Es krystallisirt mit 6 Mol. Krystallwasser in lebhaft gelben Nadeln, schmilzt bei 120° C. und wird bei stärkerem Erhitzen zersetzt. Es löst sich in Wasser und bildet mit Säuren gelbgefärbte Salze, die leicht krystallisiren. Durch Einwirkung von Wasserstoff *in statu nascendi* geht es unter Aufnahme von 2 At. H in eine stärkere, farblose, krystallisirbare Base über: das Hydroberberin: $C_{20}H_{21}NO_4$, welches in Wasser unlöslich, aber in Alkohol und Chloroform löslich ist. Es bildet mit Säuren krystallisirbare Salze, und wird durch Oxydationsmittel wieder in Berberin zurückverwandelt. Hydroberberin.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert das Berberin zwei stickstofffreie Säuren, von welchen die eine, in ihrem Aussehen der Gallussäure sehr ähnlich, die Formel $C_8H_8O_4$ hat; sie ist wahrscheinlich der Protocatechusäure (vergl. S. 515) homolog.

Aus der Berberiswurzel erhält man das Berberin durch Extraction mit Wasser, Aufnehmen des Rückstandes der wässerigen Lösung in Weingeist und Verdunsten zur Krystallisation.

Harmalin: $C_{13}H_{14}N_2O$, ist neben dem untenstehenden Harmin in den Samen von *Peganum Harmala*, der in Südrussland heimischen Steppenraute, enthalten. Harmalin.

Perlmutterglänzende, farblose, allmählich sich röthlich färbende Krystallschuppen, wenig löslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Alko-

hol. Schmilzt beim Erhitzen und zersetzt sich dann. Einsäurige, krystallisirbare Salze liefernde Base. Mit Cyanwasserstoffsäure behandelt, geht es in eine neue Base: Hydrocyanharmalin: $C_{14}H_{15}N_3O$, über, und liefert mit Salpetersäure erhitzt: Nitroharmalin: $C_{13}H_{13}(NO_2)N_2O$. Andere Oxydationsmittel verwandeln es in einen rothen Farbstoff (Harmalaroth).

Harmin.

Harmin: $C_{13}H_{12}N_2O$. Diese Base, neben Harmalin in der Steppenraute vorkommend, kann auch aus dem letzteren durch vorsichtige Oxydation erhalten werden. Farblose, glänzende, rhombische Säulen, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, leicht in Alkohol. Schwächere einsäurige Base wie Harmalin, jedoch krystallisirbare Salze liefernd.

Darstellung. Man erhält beide Basen, indem man die Harmalasamen mit verdünnter Schwefelsäure oder Essigsäure extrahirt, und die Lösung mit Kochsalz versetzt, wodurch beide Basen als salzsaure Salze ausgeschieden werden. Man löst den Absatz in Wasser, und fällt durch Zusatz von wenig Ammoniak zuerst das Harmalin, und sodann durch Zusatz von überschüssigem Ammoniak das Harmin aus.

Piperin.

Piperin: $C_{17}H_{19}NO_3$. Ist in den verschiedenen Pfefferarten, namentlich *Piper nigrum et P. longum*, enthalten.

Es krystallisirt in farblosen, wohlausgebildeten Prismen, ist geruch- und geschmacklos, löst sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether. Die Lösungen schmecken scharf, pfefferartig. Es reagirt neutral und verbindet sich überhaupt nur schwierig mit Säuren. Wird Piperin mit Natronkalk erhitzt, so entweicht eine flüchtige organische Base: das Piperidin, $C_5H_{11}N$, und im Rückstande bleibt eine harzartige, stickstoffhaltige Säure. Erhitzt man Piperin mit alkoholischer Kalilösung, so spaltet es sich unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser in Piperinsäure (vergl. S. 526) und Piperidin.

Darstellung. Man erhält das Piperin durch Auskochen von weissem Pfeffer mit Alkohol, Eindampfen des alkoholischen Auszuges, Behandlung des Rückstandes mit Wasser, und nachherige Extraction des mit etwas Kalihydrat versetzten Rückstandes mit Alkohol. Beim Verdunsten scheidet sich das Piperin aus, und wird durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt.

Piperidin.

Piperidin: $C_5H_{11}N$, welches auch direct aus den Senfsamen, durch Destillation des alkoholischen Auszuges derselben mit Kalihydrat vortheilhaft dargestellt werden kann, ist eine farblose, in Wasser lösliche Flüssigkeit von stark alkalischer Reaction, die bei 106° C. siedet. Mit Säuren bildet es meist leicht krystallisirbare, neutrale Salze.

Das Piperidin ist eine Imidbase; es enthält noch 1 At. durch Alkoholradicale vertretbaren Wasserstoffs, wie sein Verhalten zu den Jodiden der Alkoholradicale ergiebt. Es kann dieses Wasserstoffatom durch Alkohol-, aber auch durch Säureradicale substituirt werden. Seine Formel kann geschrieben werden:

$$\left.\begin{matrix} C_4H_7 \\ C\ H_3 \\ H \end{matrix}\right\} N \text{ jene des Coniins } \left.\begin{matrix} C_4H_7 \\ C_4H_7 \\ H \end{matrix}\right\} N$$

Sinapin: $C_{16}H_{23}NO_5$. In den Samen von *Sinapis alba* als sulfocyansaures Sinapin enthalten. Ist im freien Zustande nicht bekannt, da es sehr leicht zersetzbar ist. Das sulfocyansaure Sinapin: $C_{16}H_{23}NO_5 . CNSH$, erhält man, indem man gelbes Senfmehl, durch Auspressen von fettem Oel befreit, zuerst mit kaltem, dann mit heissem Alkohol extrahirt, den alkoholischen Auszug destillirt, um den Alkohol zu entfernen, und im Destillationsrückstande eine leichtere Flüssigkeitsschicht von einer schwereren durch Abgiessen trennt; aus der schwereren krystallisirt bei weiterem Abdampfen das Salz in farblosen feinen Nadeln; es ist schwer löslich in kaltem Alkohol und kaltem Wasser, leicht in heissem Alkohol und schmilzt bei 130°. Die übrigen Salze des Sinapins krystallisiren ebenfalls. Kocht man sie mit Kali- oder Barythydrat, so zersetzt sich das Sinapin in Bilineurin und in Sinapinsäure: $C_{11}H_{12}O_5$ (s. S. 527). Sinapin.

Cytisin: $C_{20}H_{27}N_3O$, Alkaloid aus *Cytisus Laburnum*, in den Samen, den Rinden und den unreifen Schoten enthalten. Strahlig krystallinische Masse, bitterlich und kaustisch schmeckend, bei 154·5° schmelzend, bei höherer Temperatur sublimirend. Löslich in Wasser und Alkohol, wenig löslich in Aether, Benzol und Chloroform. Sehr starke Pflanzenbase, das Ammoniak aus seinen Salzen austreibend. Das salpetersaure Salz krystallisirt leicht und schön. Die Darstellungsmethode (aus den Samen) ist eine sehr umständliche. Cytisin.

Es sind noch viele andere Alkaloide aus verschiedenen Pflanzen dargestellt, aber zum Theil nur sehr wenig gekannt, und namentlich ihre Alkaloid-Natur mehrfach noch zweifelhaft. Wir führen namentlich auf: Hyoscyamin aus *Hyoscyamus niger* und *albus*, Emetin aus der Wurzel von *Cephaëlis Ipecacuanha*, Aconitin aus *Aconitum Napellus*, Sanguinarin aus *Sanguinaria canadensis*, Corydalin aus den Wurzelknollen von *Corydalis tuberosa*.

Pyridin- und Chinolinbasen.

Pyridinbasen. Diese Basen finden sich im Steinkohlentheer und in dem, durch trockne Destillation thierischer stickstoffhaltiger Stoffe erhaltenen sogenannten Thieröle: *Oleum Dippelii animale*. Sie können als Ammoniakderivate wasserstoffärmerer Aldehyde angesehen werden, und sind zum Theil auch im sogenannten „Vorlauf" des Rohspiritus an Essigsäure gebunden enthalten. Pyridinbasen.

Sie sind mit den Basen der Anilinreihe isomer. Es sind folgende bekannt:

Pyridin	$C_5 H_5 N$
Picolin	$C_6 H_7 N$
Lutidin	$C_7 H_9 N$
Collidin	$C_8 H_{11} N$
Parvolin	$C_9 H_{13} N$
Corindin	$C_{10} H_{15} N$
Rubidin	$C_{11} H_{17} N$
Viridin	$C_{12} N_{19} N$

Alle diese Basen sind Nitrilbasen, wie ihr Verhalten gegen Jodäthyl, mit dem sie die Jodide von Ammoniumbasen geben, zeigt. Ihre Radicale sind aber grossentheils noch unbekannt.

Man erhält diese Basen aus dem rectificirten Steinkohlentheer und dem Thieröl, indem man mit verdünnter Schwefelsäure schüttelt, die saure Lösung bis zur Austreibung nicht basischer flüchtiger Stoffe kocht und hierauf mit Kalihydrat destillirt, wobei die gemengten Basen übergehen; man befreit sie durch Schütteln mit Kalihydrat von Wasser und trennt sie hierauf durch fractionirte Destillation. Zuerst destilliren Methylamin, Trimethylamin, Butylamin und Amylamin, hierauf folgen sich in nachstehender Ordnung die Basen:

Pyridin. **Pyridin:** $C_5 H_5 N$. Farblose, in jedem Verhältniss in Wasser lösliche, und bei 118·5° C. siedende Flüssigkeit von stechendem Geruch. Bildet mit Säuren in Wasser leicht lösliche Salze. Geht in Berührung mit metallischem Natrium in die polymere Base Dipyridin, $C_{10} H_{10} N_2$, über.

Picolin. **Picolin:** $C_6 H_7 N$. Diese mit Anilin isomere Base kommt zugleich mit diesem und Leucolin im Steinkohlentheer und Knochenöl vor. Sie bildet sich aber ausserdem in reichlicher Menge bei der trockenen Destillation von Acroleïn-Ammoniak, und bei der Behandlung von Tribromallyl mit alkoholischem Ammoniak. Hierbei entsteht zuerst Dibromallylamin, welches bei fortgesetztem Erhitzen unter Austritt des Broms in Picolin übergeht. Es ist eine farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem, durchdringendem Geruch und brennend bitterem Geschmack, die bei 135° C. siedet, aber schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich verdunstet. Das Picolin löst sich in allen Verhältnissen in Wasser, Weingeist und Aether, reagirt alkalisch und bildet mit Säuren schwierig krystallisirbare, in Wasser und Weingeist leicht lösliche Salze. Chlorkalk färbt es nicht violett wie Anilin. Mit übermangansaurem Kalium oxydirt, liefert es Dicarbopyridinsäure, $C_7 H_5 NO_4 = C_5 H_3 N \begin{cases} COOH \\ COOH \end{cases}$?, dem Naphtalin ähnliche Blättchen, löslich in kochendem Wasser.

Lutidin. **Lutidin:** $C_7 H_9 N$. Bei 154° C. siedendes, leichtes, in Wasser wenig lösliches Oel, aromatisch riechend, mit Säuren leicht lösliche Salze bildend.

Collidin. **Collidin:** $C_8 H_{11} N$. Bildet sich als Hauptproduct beim Erhitzen von Aldehyd-Ammoniak, entsteht aber auch beim Erhitzen von Aethyliden-

chlorid mit alkoholischem Ammoniak. Farbloses, bei 179° C. siedendes, in Wasser unlösliches Oel, von alkalischer Reaction, leicht löslich in Alkohol und Aether, mit Säuren zerfliessliche Salze bildend.

Parvolin: $C_9H_{13}N$, siedet bei 188°. Ist, noch nicht genau studirt, in den bei höherer Temperatur übergehenden Antheilen der obengenannten Oele enthalten. Ebenso **Corindin**, $C_{10}H_{15}N$ bei 211°, **Rubidin**, $C_{11}H_{17}N$ bei 230° und **Viridin**, $C_{12}H_{19}N$ bei 251° siedende Flüssigkeit. Parvolin.

Chinolinbasen. Bei der Destillation von Chinin, Cinchonin, Strychnin und verschiedener anderer nichtflüchtiger Basen mit Kalihydrat erhält man als Destillat eine ölige Flüssigkeit von basischen Eigenschaften. Man hat sie früher für eine bestimmte Base gehalten und Chinolin genannt, es hat sich aber später gezeigt, dass sie ein Gemenge mehrerer Basen ist, worunter Picolin, Lutidin und Collidin, die bei der fractionirten Destillation zuerst übergehen; über 200° C. aber destilliren andere flüchtige Basen über, nämlich: Chinolinbasen.

Chinolin (Leucolin): C_9H_7N. Bei 238° C. siedende, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit von 1·085 specif. Gewicht, mit Säuren meist leicht krystallisirende Salze bildend. Bei 260° C. destillirt **Lepidin**: $C_{10}H_9N$, und bei 268° C. **Cryptidin**: $C_{11}H_{11}N$. Beides ölige Flüssigkeiten von basischen Eigenschaften. Leucolin. Lepidin und Cryptidin.

Erwärmt man Chinolin mit Amyljodid, so erhält man Amyl-Chinolinjodid: C_5H_{11}, C_9H_7NJ, welches beim Erwärmen mit Kali einen schönen blauen Farbstoff: $C_{28}H_{35}N_2J$ liefert. Derselbe krystallisirt in prachtvoll grünen Blättchen mit metallischem Reflex, die bei 100° schmelzen, in Wasser und Aether unlöslich, in warmem Alkohol aber leicht löslich sind. Lepidin liefert einen ausserordentlich ähnlichen Farbstoff, $C_{30}H_{39}N_2J$. Beide werden unter dem Namen Cyanin in den Handel gebracht und können als Reagentien auf Säuren und Basen benutzt werden. Die intensiv dunkelblaue weingeistige Lösung derselben wird durch alle, auch die schwächsten Säuren entfärbt und die farblose, nur eine Spur von Säure enthaltende Lösung durch alle Basen wieder blau gefärbt. Cyanin.

Zwölfter Abschnitt.

Albuminstoffe. Proteïnstoffe.

Allgemeiner Charakter.

Unter dem Namen Albuminstoffe begreift man eine Gruppe stickstoffhaltiger Verbindungen, die im Thier- und Pflanzenreiche sehr allgemein verbreitet sind und daselbst theils gelöst (in Wasser, theilweise unter Beihülfe von Salzen), theils ungelöst und dann entweder histologisch organisirt, oder vollkommen amorph und aufgeschwemmt vorkommen.

In Lösung gehören sie zu den wichtigsten Bestandtheilen der thierischen Nahrungssäfte (Blut, Chylus, Lymphe); im organisirten Zustande nehmen sie an der Bildung der meisten thierischen Gewebe, unter der Form von Körnchen, Kernen, Zellen und Fasern Theil. Neuere Untersuchungen haben gezeigt, dass einige Albuminstoffe ausserhalb des Organismus unter Umständen krystallisiren können, allein es scheint gewiss, dass sie innerhalb des lebenden Organismus niemals krystallisirt vorkommen.

Alle bestehen aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel, und zwar ist die procentische Zusammensetzung der einzelnen Albuminstoffe eine ziemlich übereinstimmende. Bei ihrer Verbrennung bleibt stets etwas Asche zurück, welche hauptsächlich aus phosphorsaurem Kalk besteht. Sie besitzen weder sauren noch basischen Charakter und sind nichtflüchtig.

Albuminstoffe sind meist in zwei Modificationen bekannt, einer löslichen und einer unlöslichen.

Sie treten meist in zwei Modificationen auf: in einer löslichen und einer unlöslichen. In der löslichen Modification finden sie sich in den Säften des Thier- und Pflanzenleibes, in der unlöslichen entweder organisirt oder amorph. Die lösliche Modification geht zuweilen von selbst in die unlösliche über, oder sie kann in dieselbe künstlich durch Kochen, durch Behandlung mit Säuren oder gewissen Fermenten übergeführt werden.

Die lösliche Modification, bei niederer Temperatur verdunstet, stellt gelbliche, durchscheinende, dem arabischen Gummi äusserlich ähnliche Massen dar, die ohne Geruch und Geschmack, in Wasser löslich, aber in Alkohol und Aether unlöslich sind.

Die unlösliche Modification ist im frisch gefällten Zustande weiss, flockig, klumpig, geruch- und geschmacklos, und erscheint unter dem Mikroskop als ein amorphes, körniges Gerinnsel. Im getrockneten und gereinigten Zustande stellt die unlösliche Modification gelbliche hornartig durchscheinende, zu einem gelblichen Pulver zerreibliche, geruch- und geschmacklose, in Wasser, Alkohol, Aether und verdünnten Säuren unlösliche Massen dar.

Die Lösungen der Albuminstoffe werden durch die meisten Metalloxyde gefällt. Die Niederschläge sind Verbindungen der Albuminstoffe mit den Oxyden, die gewöhnlich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels wieder zum Theil löslich, auch in überschüssigen Albuminstoffen aber nicht unlöslich sind. Wegen ihrer Eigenschaft, Metalloxyde aus ihren Auflösungen zu fällen, hat man Albumin und Albuminstoffe überhaupt als Gegengifte bei Metallvergiftungen vorgeschlagen und angewendet; allein durch den soeben erörterten Umstand, dass diese Niederschläge nichts weniger als unlöslich sind, wird ihre Anwendbarkeit zu diesem Zwecke sehr beschränkt.

Die wässerige Lösung der Albuminstoffe wird ferner durch Alkohol, Mineralsäuren, durch Gerbsäure, zuweilen auch durch Essigsäure und Kohlensäure gefällt; sie dreht die Polarisationsebene des Lichtes nach links.

Von kaustischen Alkalien werden die Albuminstoffe sämmtlich zu gesättigt-gelben Flüssigkeiten gelöst, wobei jedoch eine partielle Zersetzung stattfindet. Durch Säuren entstehen in den alkalischen Lösungen Niederschläge; concentrirte Salzsäure löst sie mit violettrother Farbe, concentrirte Essigsäure löst sie ebenfalls; in der essigsauren Lösung bewirken Ferrocyankalium und Ferridcyankalium Niederschläge. Concentrirte Salpetersäure färbt sie beim Erhitzen gelb (Xanthoproteïnsäure), Jod bewirkt ebenfalls eine intensiv gelbe Färbung (gutes Reagens unter dem Mikroskop), salpetersaures Quecksilberoxyd, welches salpetrige Säure enthält (Millon's Reagens), bewirkt damit beim Erwärmen bis auf 100° C. eine charakteristisch rothe Färbung. Mit Zucker und Schwefelsäure behandelt, färben sie sich schön purpurviolett. Beim Erhitzen schmelzen sie, bräunen sich, blähen sich auf unter Ausstossung eines Geruchs nach verbranntem Horn und hinterlassen eine grauweisse, Kalk und Phosphorsäure enthaltende Asche. Bei der trockenen Destillation geben sie empyreumatische Oele (Dippels-Oel) und reichliche Mengen von kohlensaurem Ammoniak.

Zersetzungsproducte der Albuminate.

Alle Albuminstoffe sind eminent fäulnissfähig und hiermit steht ihre Wirkung als Fermente, zu deren wirksamsten sie gehören, jedenfalls im Zusammenhange.

Mit Braunstein und Schwefelsäure oxydirt, geben die Albuminstoffe zahlreiche Zersetzungsproducte, von denen folgende mit Sicherheit

nachgewiesen sind: Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure und Benzoësäure, die Aldehyde der Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure und Benzoësäure (Bittermandelöl). Neben Ammoniak werden dabei ausserdem organische flüchtige Basen gebildet.

Durch Säuren, Alkalien und durch Fäulniss werden sie in ähnlicher Weise zersetzt.

Mit Schwefelsäure gekocht liefern sie Leucin und Homologen desselben, Tyrosin, Ammoniak, flüchtige Fettsäuren, worunter Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure und Baldriansäure, zuweilen Asparaginsäure und Glutaminsäure (Amidobrenzweinsäure) und wahrscheinlich auch Benzoësäure.

Durch Schmelzen mit Kalihydrat entstehen unter Entwickelung von Wasserstoffgas und reichlicher Mengen von Ammoniak dieselben Producte. Ausserdem aber ein krystallinischer Körper vom Geruche der menschlichen Fäces.

Durch die Fäulniss werden ebenfalls bedeutende Mengen flüchtiger Fettsäuren, Ammoniak, Schwefelammonium und flüchtige organische Basen, Leucin und Tyrosin erzeugt.

Salpetersäure bewirkt neben Zucker- und Kleesäure die Bildung eines gelben, in Wasser, Alkohol und Aether unlöslichen Stoffes, den man Xanthoproteïnsäure genannt hat. Durch Königswasser werden daraus mehrere Producte erzeugt, worunter zwei chlorhaltige: ein flüchtiger: Chlorazol und ein nichtflüchtiger syrupartiger.

Bei der Zersetzung durch Brom und Wasser entstehen neben Kohlensäure: Bromanil, Tribromamidobenzoësäure, Bromoform, Bromessigsäure, Dibromessigsäure, Brombenzoësäure, Capronsäure, Oxalsäure, Asparaginsäure, Malaminsäure, Leucinimid und Ammoniak.

Proteïntheorie.

Man glaubte früher aus den Albuminstoffen durch Kochen derselben mit Kalilauge den Schwefel, welchen sie enthalten, als Schwefelkalium und unterschwefligsaures Kalium vollständig eliminiren zu können und nannte den, aus diesen gekochten kalischen Lösungen durch Essigsäure sich abscheidenden, für schwefelfrei gehaltenen Körper Proteïn (von πρωτεύω, ich nehme den ersten Platz ein), indem man ihn für das Radical sämmtlicher Albuminstoffe ansah und letztere als Verbindungen dieses Radicals mit Sauerstoff, Schwefel, Phosphor (?), Amid etc. betrachtete. Daher der Name Proteïnverbindungen für die Albuminstoffe. Ein schwefelfreies Proteïn giebt es aber nicht und es ist gegenwärtig die Theorie und so ziemlich auch die Bezeichnung verlassen.

Constitution.

Ueber die chemische Constitution der Albuminstoffe lässt sich trotz zahlreicher Untersuchungen gegenwärtig kaum noch eine Vermuthung wagen. Da sie so sehr leicht zersetzbar sind und alsbald in sehr tief eingreifender Weise zersetzt werden, so gelingt es nicht, aus den Zersetzungsproducten eine rationelle Formel derselben zu construiren, denn es fehlen bei allen diesen Zersetzungen immer die Anfangsglieder und die Producte sind secundäre. Auch ihr Molekulargewicht ist so hoch, dass selbst die Aufstellung einer empirischen Formel Schwierigkeiten findet. Alles, was aus den verschiedenen Zersetzungsproducten der Albu-

minstoffe hervorgeht, ist die Thatsache, dass diese Zersetzungsproducte zum Theil auf ein Kohlehydrat, zum Theil auf einen stickstoffhaltigen Körper bezogen werden können, und es wäre daher möglich, dass sie als Verbindungen eines Kohlehydrats mit einem stickstoffhaltigen und schwefelhaltigen Körper zu betrachten wären.

Die Albuminstoffe enthalten:

Kohlenstoff	52·7	bis	54·5	Proc.
Wasserstoff	6·9	„	7·3	„
Stickstoff	15·4	„	16·5	„
Sauerstoff	20·9	„	23·5	„
Schwefel	0·8	„	2·0	„

Physiologische Bedeutung.

Die Albuminstoffe haben eine sehr hervorragende physiologische Bedeutung: einerseits als die Hauptbestandtheile aller Säfte und Gewebe des Thierkörpers und ein auch nie fehlender Bestandtheil des Pflanzenorganismus, anderseits als wesentlicher Bestandtheil aller wirklichen Nahrungsmittel. Nahrungsstoffe, welche keine Albuminstoffe enthalten, können einfach darum schon als vollkommene Nahrungsmittel nicht gelten, weil aus ihnen weder Blut noch Fleisch sich bilden kann, da der thierische Organismus die Albuminstoffe nicht zu construiren vermag, sondern sie bereits fertig gebildet von aussen aufnehmen muss. Die pflanzenfressenden Thiere erhalten die für die Erneuerung ihres Fleisches und Blutes nöthigen Albuminstoffe ebenfalls schon in ihrer Nahrung, da auch in den Pflanzen dieselben sehr verbreitet sind, und hier allein primär gebildet werden. Für die Theorie der Ernährung war der Nachweis, dass die Albuminstoffe der Thier- und Pflanzenfresser nicht allein identisch sind, sondern dass auch in den Pflanzen Stoffe vorkommen, die in ihrer Zusammensetzung und den meisten ihrer Eigenschaften den thierischen Albuminstoffen genau parallel gehen, von epochemachender Wichtigkeit.

Eintheilung der Albuminstoffe.

Die Albuminstoffe lassen sich je nach den Momenten, durch welche sie in die unlösliche Modification übergehen, in drei Hauptgruppen bringen:

1. Albuminstoffe, die sich aus ihren Lösungen von selbst niederschlagen, sobald sie dem lebenden Organismus entzogen sind:

Die verschiedenen Arten des Faserstoffs oder Fibrins.

2. Albuminstoffe, welche beim Erhitzen ihrer Lösungen auf 60° C. bis 70° C. unlöslich werden, gerinnen:

Die verschiedenen Arten des Albumins.

3. Albuminstoffe, welche nicht, oder unvollständig durch Kochen, wohl aber durch gewisse Fermente (Labmagen der Kälber), durch Kohlensäure und durch organische Säuren aus ihren Auflösungen gefällt, und in die unlösliche Modification übergeführt werden: Caseïn und ähnliche Stoffe.

Albumin mit seinen Varietäten.

Albumin mit seinen Varietäten.

Die unter der Bezeichnung Albumin zusammengefassten Proteïnstoffe sind im Allgemeinen dadurch charakterisirt, dass sie in Wasser löslich sind, und aus diesen Lösungen beim Erhitzen in der unlöslichen Modi-

fication niedergeschlagen (coagulirt) werden. Durch sehr verdünnte Säuren, durch kohlensaure Alkalien, und durch Chlornatrium werden sie nicht gefällt.

Serum-albumin.

Serumalbumin, Bestandtheil aller Ernährungsflüssigkeiten, des Blutes, des Chylus, der Lymphe etc. Ziemlich rein erhält man es aus Blutserum, oder noch besser aus Hydroceleflüssigkeit, indem man sehr verdünnte Essigsäure so lange tropfenweise zufügt, bis ein flockiger Niederschlag entstanden ist; man filtrirt, verdunstet das Filtrat im Vacuum oder bei + 40° (nicht darüber), in flachen Schalen auf ein kleines Volumen, nachdem man es mit etwas Soda nahezu neutralisirt hat, und unterwirft die concentrirte Lösung der Dialyse (durch vegetabilisches Pergament). Wenn alle Salze diffundirt sind, verdunstet man die auf dem Dialysator zurückbleibende Flüssigkeit in einer Schale bei + 40° oder im Vacuum zur Trockne. So dargestellt, ist es eine gelbliche, gummiähnliche etwas hygroskopische Masse, sich in Wasser völlig zu einer klebrigen, opalisirenden aber nicht fadenziehenden Flüssigkeit lösend. Die Lösungen lenken den polarisirten Lichtstrahl nach links ab (specif. Drehung — 56°), werden durch Schütteln mit Aether nicht coagulirt, wohl aber durch Alkohol; dieser Niederschlag ist unmittelbar nach dem Fällen in Wasser löslich, wird aber nach kurzer Zeit unlöslich darin. Concentrirte Salzsäure und Salpetersäure erzeugen in den wässerigen Lösungen im Ueberschusse der Säuren lösliche Niederschläge. Das Serumalbumin selbst löst sich in concentrirter Salzsäure auf; Wasser bewirkt in dieser Lösung einen im Ueberschuss des Wassers leicht löslichen Niederschlag. Ganz neutrale wässerige Lösungen von Serumalbumin coaguliren bei + 72 bis + 73°, Säuren und Salze erhöhen, Alkalien erniedrigen die Gerinnungstemperatur.

Eieralbumin.

Eieralbumin. Kann in ähnlicher Weise aus Eiweiss dargestellt werden, wie das Serumalbumin und besitzt sehr ähnliche Eigenschaften. Unterscheidet sich vom Serumalbumin in folgenden Punkten: Die wässerigen Lösungen lenken den polarisirten Strahl weniger stark nach links ab (specif. Drehung — 35·5°) und werden durch Aether nicht coagulirt. Eieralbumin ist in concentrirter Salzsäure schwerer löslich; in dieser Lösung bewirkt Wasser einen in viel Wasser schwer löslichen Niederschlag.

Pflanzen-albumin.

Pflanzenalbumin. In fast allen Pflanzensäften enthalten, ist noch sehr wenig gekannt.

Fibrine.

Blutfibrin.

Blutfibrin. Blutfaserstoff. Im Blute, im Chylus, der Lymphe und pathologisch in einigen serösen Exsudaten findet sich, so lange sich die genannten Flüssigkeiten im Bereiche des lebenden Organismus befinden, fibrinogene Substanz aufgelöst, welche, wenn diese Flüssigkeiten der lebenden Gefässwand und damit dem Lebenseinflusse entzogen werden,

unter dem Einflusse theilweise ungekannter Momente, namentlich aber eines den Blutkörperchen angehörenden Bestandtheils: des Paraglobulins (fibrinoplastische Substanz), welcher in das Blutplasma diffundirt, nach längerer oder kürzerer Zeit von selbst in jenen Körper übergeht, den wir Blutfibrin nennen und auf dessen Unlöslichwerden die Gerinnung des aus der Ader gelassenen, oder des in den Adern von Leichen befindlichen Blutes beruht. Der geronnene Blutfaserstoff stellt im feuchten frischen Zustande eine gelblich-, auch wohl graulich-weisse, fest-weiche, elastisch-zähe Masse von scheinbar faseriger Structur dar, welche geruch- und geschmacklos und in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist. Getrocknet besitzt sie alle den unlöslichen Albuminstoffen zukommenden Eigenschaften und lässt sich in diesem Zustande auch von anderen Gliedern der Gruppe durchaus nicht unterscheiden. Der feuchte geronnene Blutfaserstoff löst sich in Essigsäure und Alkalien leichter auf, als andere Albuminstoffe; in salzsäurehaltigem Wasser quillt er zu einer gallertartigen Masse auf, ohne sich zu lösen, dagegen löst er sich in gewissen Salzen mit alkalischer Basis, namentlich in Salpeterlösung, wenn er mehrere Stunden lang bei 30° bis 40° C. damit digerirt wird. In Berührung mit Wasserstoffsuperoxyd bewirkt er eine sehr lebhafte Zersetzung desselben, wobei unter Aufbrausen Sauerstoff entweicht.

Auf dem Unlöslichwerden des Fibrins beruht die Gerinnung des Blutes.

Eigenschaften des geronnenen Blutfaserstoffs.

Pflanzenfibrin. In den Cerealien ist eine Substanz enthalten: der Kleber, der durch Behandlung mit Weingeist sich in einen in Weingeist unlöslichen: das Pflanzenfibrin, und einen darin löslichen: Pflanzenleim zerlegen lässt. Man erhält den Kleber in grösster Menge aus dem Weizenmehl, indem man selbes mit Wasser zu einem Teige anmacht, diesen hierauf in ein Leinwandsäckchen einbindet und dann mit Wasser so lange knetet, bis das Stärkemehl und andere Stoffe vollkommen entfernt sind. Im Säckchen bleibt er dann als eine gelblich-graue, zähe, elastische Masse zurück.

Pflanzenfibrin.

Das Pflanzenfibrin, durch Auskochen des Klebers mit Weingeist und nachherige Behandlung mit Aether (zur Entfernung der Fette) erhalten, stellt eine grauweisse, elastisch-zähe, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche Masse dar, die in verdünnten Alkalien leicht löslich ist, und daraus durch Neutralisation mit Essigsäure gefällt wird. Auch in sehr verdünnter Salzsäure ist es löslich, es wird aus diesen Lösungen durch Neutralsalze gefällt.

Der Pflanzenleim (Glutin) ist eine in verdünntem Weingeist lösliche, zähe, knetbare Masse. Absoluter Alkohol fällt aus seiner weingeistigen Lösung eine schleimige, nach dem Trocknen spröde Masse: Mucedin. Durch Kochen mit verdünnten Säuren spaltet sich dieses in Leucin, Tyrosin und Glutaminsäure. Beim Keimen der Samen geht das Pflanzenfibrin in einen löslichen noch nicht rein dargestellten Albuminstoff über, Diastas genannt. Es ist dadurch merkwürdig, dass es bei 70° grosse Massen von Stärke in Dextrin und Zucker zu verwandeln vermag (vergl. S. 363). Es ist im Malz und Malzauszug enthalten.

Pflanzenleim.

Mucedin.

Glutaminsäure.

Globuline.

Unter dieser Bezeichnung werden einige Albuminstoffe zusammengefasst, welche in physiologischer Beziehung wichtig, aber chemisch ziemlich unvollkommen gekannt sind. Sie lösen sich in Wasser nicht auf, wohl aber in verdünnter Kochsalzlösung, coaguliren beim Erhitzen dieser Lösung, und lösen sich auch in Salzsäure auf, wobei sie aber in Syntonin (s. unten) übergehen.

Myosin. **Myosin.** Wird aus gefrorenen Froschmuskeln gewonnen, indem man dieselben mit einer Mischung von Schnee und Kochsalz zerrieben bei starker Abkühlung filtrirt. Das Filtrat in kaltes Wasser gegossen, scheidet sofort Myosin als Gerinnsel ab. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in verdünnter Chlornatriumlösung, wird aber aus dieser Lösung durch concentrirte Kochsalzlösung gefällt. Beim Erhitzen der Lösungen wird es coagulirt. Wird als derjenige Bestandtheil des Muskelsaftes betrachtet, der die Gerinnung des aus den Muskeln ausgepressten Saftes, und indem er innerhalb der Muskelfasern coagulirt, die Todtenstarre bedingt. Aus todtenstarren Muskeln wird es durch zehnprocentige Kochsalzlösung ausgezogen. Als Umwandlungsproduct des Myosins betrachtet man das

Syntonin. **Syntonin**; wird aus Muskeln durch mit Salzsäure angesäuertes Wasser ausgezogen. Die Lösung, durch ein Alkali neutralisirt, erstarrt zu einer opalisirenden Gallerte, aus welcher sich allmählich das Syntonin absetzt. Ist auch als wahrscheinlich erstes Umwandlungsproduct der Albuminstoffe in den natürlichen und künstlichen Verdauungsflüssigkeiten enthalten. Durch Behandlung mit Wasser, Alkohol und Aether gereinigt und dann getrocknet, stellt es eine cohärente weisse Masse dar, unlöslich in Wasser, sowie in Chlornatriumlösung, löslich aber in höchst verdünnter Salzsäure, in Kalkwasser und kaustischen wie kohlensauren Alkalien. Aus der Auflösung in Kalkwasser coagulirt Syntonin gerade so wie Albumin. Aus den alkalischen Lösungen wird es durch concentrirte Lösungen neutraler Alkalisalze präcipitirt.

Fibrinogen und Fibrinoplasmin. **Fibrinogen** und **Fibrinoplasmin** (Paraglobulin) hat man zwei Proteïnstoffe genannt, von denen sich der erstere im Blutplasma, im Chylus und in serösen Transsudaten, der letztere im Blutplasma, Blutserum, im Chylus, Eiter und in den Zellen der Krystalllinse des Auges findet; sie verhalten sich im Allgemeinen dem Myosin ausserordentlich ähnlich, werden aus ihren stark verdünnten Auflösungen durch Kohlensäure gefällt (Fibrinogen etwas schwieriger, wie Fibrinoplasmin), sind unlöslich in Wasser, löslich aber in Kochsalzlösung, und zeigen die merkwürdige Eigenschaft, wenn sie beide in Lösung zusammengebracht werden, sofort ein Gerinnsel von Fibrin abzuscheiden. Hieraus folgt, dass Fibrin aus der Vereinigung beider in Frage stehenden Proteïnstoffe hervorgeht.

Vitellin, im Eidotter enthalten und sich den übrigen Globulinen sehr ähnlich verhaltend, unterscheidet sich von ihnen und namentlich dem Myosin dadurch, dass es aus seinen Lösungen durch Eintragen von gepulvertem Chlornatrium bis zur Sättigung nicht gefällt wird. Vitellin.

Caseïn und ähnliche Albuminstoffe.

Caseïn. Käsestoff. Das Caseïn ist ein wesentlicher Bestandtheil der Milch aller Säugethiere und darin wahrscheinlich, ähnlich wie dies beim Albumin der Fall ist, unter Beihülfe von freiem Alkali aufgelöst. Die lösliche Modification des Caseïns stellt im unter 50° C. getrockneten Zustande eine bernsteingelbe, geruchlose Masse dar, von fadem Geschmack, die sich in Wasser zu einer gelben, schleimigen Flüssigkeit löst, welche sehr rasch in Fäulniss übergeht. Caseïn. Lösliche Modification.

Caseïnlösungen gerinnen beim Kochen nicht, in offenen Gefässen aber abgedampft, überziehen sie sich mit weissen Häuten, die weggezogen, sich immer wieder erneuern und aus unlöslich gewordenem Caseïn bestehen (Milchhaut). Caseïnlösungen werden ferner durch Mineralsäuren, durch Alkohol, Gerbsäure und Metallsalze, ähnlich dem Albumin, gefällt, allein sie werden auch, was beim Albumin nicht der Fall ist, durch organische Säuren, namentlich Essigsäure, niedergeschlagen. Wird Chlorcalcium zu einer Caseïnlösung gesetzt und die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt, so scheidet sich eine Verbindung von Caseïn mit Kalk aus. Aehnlich verhält sich schwefelsaure Bittererde.

Ein merkwürdiges Verhalten zeigen endlich Caseïnlösungen gegen jenen Kälbermagen, den die Zoologen Lab nennen. Bringt man nämlich Caseïnlösungen mit Lab in Berührung, so schlägt sich alsbald das Caseïn nieder, indem es dadurch in die unlösliche Modification verwandelt wird. Die Ausscheidung erfolgt am raschesten bei etwa 50° C. Dieses Verhalten wird praktisch bei der Bereitung der Molken- und Käsefabrikation verwerthet. Verhalten der Caseïnlösungen gegen Lab.

Die unlösliche Modification oder das geronnene Caseïn ist frisch gefällt eine weisse, flockige Masse, die getrocknet hart, hornartig, gelblich und pulverisirbar wird. Sie ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, quillt aber in Wasser etwas auf. Unlösliche Modification.

Darstellung. Den löslichen Käsestoff erhält man durch Abdampfen von Milch bei niederer Temperatur und Behandlung des Rückstandes mit Aether, bis alles Fett entfernt ist. Man löst das so behandelte Caseïn in Wasser auf und schlägt es durch Alkohol nieder. Das Coagulum wird mit Alkohol gewaschen, getrocknet und gepulvert. In der unlöslichen Modification erhält man das Caseïn durch Fällen aus abgerahmter Milch durch Essigsäure, Auswaschen des Niederschlags mit Wasser, Auspressen desselben und Behandlung mit Alkohol und Aether. Darstellung.

Legumin. **Pflanzencaseïn. Legumin.** In den Hülsenfrüchten, den Bohnen, Erbsen und Linsen, ferner in vielen ölreichen Samen, wie den Mandeln, kommt ein Albuminstoff vor, welcher mit dem Caseïn der Milch alle wesentlichen Eigenschaften gemein hat. Es wird aus seinen Auflösungen durch Lab, durch Essigsäure, durch Alkohol u. s. w. niedergeschlagen und seine Lösung gerinnt beim Sieden nicht, sondern bildet wie die Milch beim Abdampfen eine sich immer wieder erneuernde Haut. Das Legumin löst sich in Chlornatriumlösung auf und wird aus dieser Lösung durch Wasser niedergeschlagen. Nach längerem Stehen unter Wasser löst es sich aber nicht mehr vollständig in Chlornatriumlösung auf. Durch längeres Stehen wird die Leguminlösung unter Bildung von Milchsäure sauer.

Man stellt das Legumin dar, indem man Bohnen, Erbsen oder Linsen in warmem Wasser aufquellen lässt, hierauf zu einem Brei zerreibt, mit Wasser verdünnt, das Stärkemehl, die Membranen u. s. w. sich absetzen lässt und aus der decantirten Flüssigkeit das Pflanzencaseïn durch Essigsäure fällt.

In den Mandeln (den süssen, wie den bitteren) ist ausser dem Legumin (das Legumin der Mandeln und Lupinen wird auch wohl als Conglutin bezeichnet) noch ein anderer durch Säuren und Wärme nicht gerinnbarer Albuminstoff enthalten: Emulsin, welches ein sehr wirksames Ferment für Amygdalin (vergl. S. 488) und Salicin (vergl. S. 555) darstellt. Legumin und Conglutin geben bei der Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure Asparaginsäure und Glutaminsäure.

Emulsin.

Kaliumalbuminat. **Kaliumalbuminat.** Wenn man die concentrirte Lösung beider Albumine mit concentrirter Kalilauge versetzt, so erstarrt Alles zu einer durchsichtigen festen Gallerte von Kaliumalbuminat. Dieser Körper ist aber auch in verschiedenen thierischen Geweben und Flüssigkeiten nachgewiesen. Er zeigt in seinem Verhalten die grösste Uebereinstimmung mit dem Caseïn der Milch. Unterscheidet sich aber von dem letzteren dadurch, dass seine Lösungen durch Thonzellen diffundiren, während bei gleicher Behandlung der Milch kein Caseïn in das Dialysat gelangt, und weiterhin dadurch, dass mit kohlensauren Alkalien versetzte Lösungen des Milchcaseïns beim Erhitzen gerinnen, während Kalialbuminatlösungen, mit kohlensauren Alkalien versetzt, weder in der Kälte noch in der Wärme zur Coagulation gebracht werden können.

Zu den Albuminstoffen zählen ferner, sind aber noch sehr wenig studirt:

Amyloid u. Protsäure. **Amyloid,** ein in der Wachsleber, in Gehirn und Nerven, und in der Speckmilz nachgewiesener Körper, der nach seiner äusseren Form und nach seinen mikrochemischen Reactionen einige Aehnlichkeit mit Amylum hat, und Protsäure, ein aus dem Fleischextract von Fischen durch Säuren gefällter Körper.

An die Albuminstoffe schliessen wir an:

Hämoglobin.

Unter dieser Bezeichnung versteht man einen sehr merkwürdigen eisenhaltigen Körper, den Hauptbestandtheil der rothen Blutkörperchen, welcher auf verschiedene meist sehr umständliche Weise aus dem Blute erhalten werden kann. Aus Hundeblut gewinnt man ihn durch Vermischen des defibrinirten Blutes mit etwa der gleichen Menge Wasser, Zusatz von Alkohol und 24stündiges Stehenlassen bei 0°. Nach dieser Zeit hat sich das Hämoglobin in Krystallen abgeschieden, welche durch Wiederauflösen in Wasser und abermaliges Vermischen mit Wasser umkrystallisirt werden. Hämoglobin

Es krystallisirt in mikroskopischen rhombischen Krystallen, stellt bei 0° über Schwefelsäure getrocknet ein hell ziegelrothes Pulver dar, und löst sich in Wasser mit schön rother Farbe. Es ist sehr leicht zersetzbar und seine wässerige Lösung liefert durch Zersetzung zwei Albuminstoffe und flüchtige Fettsäuren. Durch Behandlung mit Säuren und Alkalien spaltet es sich in einen braunen eisenhaltigen Farbstoff: Hämatin (mit 9 Proc. Eisen), und einen dem Paraglobulin ähnlichen Albuminstoff. Das durch eine wässerige Hämoglobinlösung, oder durch verdünntes Blut hindurchgegangene Licht erzeugt ein charakteristisches Spectrum. Dasselbe zeigt nämlich zwei dunkle Streifen (Absorptionsstreifen) zwischen den Frauenhofer'schen Linien D und E des Sonnenspectrums in Gelb und Grün. Leitet man in die Lösung Kohlensäure, oder behandelt man sie mit etwas Ammoniak oder Schwefelammonium, so werden diese Streifen durch einen einzigen schlecht begrenzten breiteren, in der Mitte zwischen D und E liegenden ersetzt. Schüttelt man aber nun die Lösungen wieder mit Sauerstoff oder atmosphärischer Luft, so treten die beiden Streifen wieder hervor. Die Fähigkeit, die beiden Absorptionsstreifen zu geben, kommt nur dem sauerstoffhaltigen Blute zu (Oxyhämoglobin). Aus dem Oxyhämoglobin treibt Kohlenoxyd den Sauerstoff aus und bildet Kohlenoxydhämoglobin. Das Hämoglobin besitzt in der That die merkwürdige Eigenschaft, sich mit gewissen Gasen, wie Sauerstoff und Kohlenoxyd zu eigenthümlichen losen Verbindungen zu vereinigen, die krystallisirbar sind und diese Gase sehr leicht, schon bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum wieder abgeben. Die Lösungen des Kohlenoxydhämoglobins liefern ebenfalls zwei Absorptionsstreifen, deren Lage aber eine von jener der Absorptionsstreifen des Oxyhämoglobins etwas verschiedene ist.

liefert bei der Zersetzung Albuminstoffe und flüchtige Fettsäuren.

Optisches Verhalten.

Oxyhämoglobin und Kohlenoxydhämoglobin.

Das Hämoglobin enthält in 100 Thln.: Kohlenstoff 54·08, Wasserstoff 7·29, Stickstoff 16·31, Schwefel 0·48, Eisen 0·48, Phosphorsäure 0·77, Sauerstoff 20·59.

Behandelt man Blut, oder Hämoglobin mit Essigsäurehydrat in mässiger Wärme, so scheiden sich aus der schwarzrothen Lösung allmählich dunkelroth gefärbte Krystalle aus (Häminkrystalle), die einer

Hämin und Hämatin.

Zersetzung eines Bestandtheils der Blutkörperchen ihre Entstehung verdanken und für die Erkennung des Blutes in medico-legalen Fällen von Wichtigkeit sind. Beim Behandeln mit Alkalien liefern sie Chlormetalle und Hämatin (den eisenhaltigen rothen Blutfarbstoff).

Albuminoïde.

Allgemeiner Charakter.

Wir bezeichnen mit diesem Namen eine Reihe dem Thierorganismus eigenthümlicher stickstoffhaltiger Stoffe, die im Allgemeinen dadurch charakterisirt sind, dass sie nicht, wie die eigentlichen Albuminstoffe vorzugsweise in Lösung und als Cytoblastem vorkommen, sondern meist selbst organisirt sind und Bestandtheile der verschiedenen thierischen Gewebe bilden. Man hat sie Albuminoïde genannt.

Ihre Zusammensetzung nähert sich einigermaassen jener der Albuminstoffe, doch enthalten sie weniger Kohlenstoff. In ihrem Verhalten unterscheiden sie sich von den eigentlichen Albuminstoffen vorzüglich durch ihre Nichtfällbarkeit durch Salpetersäure und Ferrocyankalium. Ihre Zersetzungsproducte stimmen im Allgemeinen mit jenen der Albuminate überein.

Knochenleim.

Knochenleim. Glutin. Zusammensetzung in 100 Thln.: Kohlenstoff 50·76, Wasserstoff 7·15, Stickstoff 18·32, Schwefel 0·56, Sauerstoff 23·21.

Unter dem Namen Leim begreift man Substanzen, die als solche im thierischen Organismus in der Regel keineswegs fertig gebildet vorkommen, sondern sich erst durch die Einwirkung kochenden Wassers auf gewisse thierische Gewebe, die man deshalb leimgebende nennt, bilden. Zu den leimgebenden Geweben gehört das Knorpelgewebe, der Knochenknorpel, das Bindegewebe, das Gewebe der Hornhaut und zum Theil das elastische Gewebe. Durch längeres Kochen gehen alle diese Gewebe unter Zerstörung ihrer histologischen Structur in Leim über. Mit dem Namen Glutin oder Knochenleim bezeichnen wir den Leim, der durch Kochen der Knochenknorpel, der Sehnen, des Bindegewebes, des Hirschhorns, der Kalbsfüsse und der Fischschuppen erhalten wird. Ein mit dem Glutin in allen Eigenschaften übereinstimmender Stoff wurde im leukämischen Blute aufgefunden.

Der vollkommen reine getrocknete Knochenleim ist spröde, glasartig durchsichtig, nahezu farblos, ohne Geruch und Geschmack. Beim Erhitzen schmilzt er und zersetzt sich in höherer Temperatur. In kaltem Wasser quillt er auf, wobei er seine Durchsichtigkeit verliert, in kochendem löst er sich zu einer dicklichen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer Gallerte gesteht. Wasser, welches nur 1 Proc. Leim enthält, wird beim Erkalten noch gallertartig. Durch länger fortgesetztes Kochen verliert der Leim die Eigenschaft, beim Erkalten zu gelatiniren, dasselbe bewirkt concentrirte Essigsäure. In Alkohol und Aether ist er unlöslich.

Von Alaunlösung, sowie von Silber-, Kupfer-, Blei-, Quecksilberoxydul- und Eisensalzen werden Glutinlösungen nicht gefällt, ebensowenig durch Ferro- und Ferridcyankalium. Versetzt man aber eine Glutinlösung mit Alaun und hierauf mit mehr Kali, als zur Fällung der reinen Alaunlösung nöthig wäre, so entsteht ein Niederschlag, der eine Verbindung von Leim mit basisch-schwefelsaurer Thonerde ist. Gerbsäure erzeugt auch in sehr verdünnten Leimlösungen einen starken gelblichen Niederschlag von gerbsaurem Leim. Auch die leimgebenden Gewebe selbst vereinigen sich mit Gerbstoff, den sie aus einer wässerigen Lösung vollständig aufnehmen, zu Verbindungen, die nicht mehr fäulnissfähig sind: Leder (vergl. Gerbstoffe S. 564). Verhalten gegen Reagentien.

Bei der trockenen Destillation liefert der Leim zahlreiche ammoniakalische Zersetzungsproducte, worunter die Basen Methylamin, Butylamin etc., die Picolin- und die diesen ähnlichen Pyrrolbasen.

An der Luft geht der Knochenleim leichter und rascher in Fäulniss über, als irgend eine andere Thiersubstanz. Mit Oxydationsmitteln behandelt, liefert er dieselben Producte wie die Albuminstoffe, mit Schwefelsäure und Alkalien Glycin (vergl. S. 208), woher der Name Leimzucker oder Glycocoll für diesen Körper — und Leucin, nebst anderen nicht näher studirten Producten.

Gewinnung. Der Knochenleim wird als sogenannter Tischlerleim vielfach und in bekannter Weise angewendet. Zu den besseren Sorten verwendet man Pergament oder Thierhäute, zu den schlechteren: Sehnen oder Knochen. Letztere werden vor dem Kochen zur Entfernung der Knochenerde wohl auch mit roher Salzsäure ausgezogen. Die klare Leimlösung lässt man in hölzernen Formen erkalten. Am reinsten erhält man das Glutin, wenn man Bindegewebe, Hirschhorn, Kalbsfüsse oder Hausenblase bis zur völligen Lösung mit Wasser kocht, heiss filtrirt und durch längeres Behandeln der Gallerte mit kaltem Wasser, von den in kaltem Wasser löslichen Beimengungen befreit. Ausser seinen übrigen Anwendungen als Klebmittel dient der Knochenleim auch als Klärungsmittel für gerbstoffhaltige Flüssigkeiten. Gewinnung

Knorpelleim. Chondrin. Zusammensetzung in 100 Thln.: Kohlenstoff 49·93, Wasserstoff 6·61, Stickstoff 14·47, Schwefel 0·41, Sauerstoff 28·58. Knorpelleim.

Diese Leimart bildet sich beim Kochen der permanenten Knorpel, der Knochenknorpel vor der Ossification, der Hornhaut des Auges und vieler pathologischer Geschwülste, insbesondere des sogenannten *Enchondroms* mit Wasser. Die Eigenschaften des Chondrins stimmen mit denen des Glutins vielfach überein, namentlich gilt dies für das physikalische Verhalten, die Löslichkeitsverhältnisse und die Fähigkeit der Lösungen, beim Erkalten zu gelatiniren. Das Verhalten der Lösungen aber gegen Reagentien ist ein verschiedenes. Während nämlich Chondrin durch Essigsäure, Alaun und Metallsalze gefällt wird, ist dies bei Glutinlösungen nicht der Fall. Umgekehrt bringt Quecksilberchlorid in Glutinlösungen einen starken Niederschlag hervor, während in Chondrinlösungen nur Verhalten gegen Reagentien.

eine Trübung entsteht. Chondrin giebt durch Schwefelsäure zersetzt nur Leucin und kein Glycin. Beim Kochen mit Salzsäure liefert es unter anderen Zersetzungsproducten Traubenzucker.

Hornstoff.

Hornstoff. Keratin. Zusammensetzung in 100 Thln.: Kohlenstoff 50·86, Wasserstoff 6·78, Stickstoff 16·98, Schwefel 2·88, Sauerstoff 22·50.

Chemisch rein ist der Hornstoff noch nicht dargestellt und es ist überhaupt die chemische Natur des Horngewebes noch nicht genügend erforscht. Zum Horngewebe rechnet man verschiedene Theile des thierischen Organismus, die in ihrer histologischen Structur mit jener der Hörner der wiederkäuenden Säugethiere Uebereinstimmung zeigen. Im jugendlichen Zustande bestehen sie alle aus kernhaltigen Zellen, welche aber bei späterer Entwickelung in kernlose Schüppchen oder Blättchen übergehen. Zellenmembran, Inhalt und Kern scheinen anfangs chemisch different zu sein. Es gehören hierher Epithelium, Epidermis, Nägel, Klauen, Horn, Haare, Wolle, Federn, Fischbein und Schildpatt.

Alle diese Gewebe sind ihrem grössten Theil nach unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether; durch Kochen mit Wasser werden sie zum Theil weich, geben aber keinen Leim. Werden einige davon unter einem Drucke von mehreren Atmosphären mit Wasser gekocht, so gehen sie grösstentheils in Lösung (Haare). In sehr concentrirter Essigsäure quellen sie gallertartig auf und lösen sich, mit Ausnahme der Haare. In Alkalien lösen sie sich leicht auf; die alkalische Auflösung giebt mit Essigsäure versetzt, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff einen Niederschlag. Horn entwickelt schon mit Wasser gekocht Schwefelwasserstoff. Schwefelsäure zersetzt diese Gewebe unter Bildung von viel (4 Proc.) Tyrosin und Leucin. Salpetersäure färbt sie gelb (Xanthoproteïnsäure). Die Vogelfedern und Haare geben eine Asche, die nicht unbeträchtliche Mengen von Kieselerde enthält.

Fibroïn.

Fibroin: $C_{15}H_{23}N_5O_6$. Das Fibroïn ist ein Bestandtheil der Seide und der sogenannten Herbstfäden.

Getrocknet stellt es eine weisse, glänzende, zerreibliche, geruch- und geschmacklose, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche, in Essigsäure nur wenig lösliche Masse dar, die sich in basisch-schwefelsaurem Kupferoxyd-Ammoniak löst, ebenso beim Kochen mit kaustischen Alkalien. Wird die alkalische Lösung mit Wasser verdünnt, so scheidet sich das Fibroïn wieder unverändert in Flocken aus. Concentrirte Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure lösen es ebenfalls auf; aus der mit Wasser verdünnten Auflösung wird es durch Gallustinctur wieder niedergeschlagen. Eine Eigenthümlichkeit des Fibroïns ist es, dass es aus seinen Lösungen gefällt, stets wieder in Fadenform abgeschieden wird. Durch längeres Kochen mit Schwefelsäure wird es unter Bildung von Tyrosin, Leucin und Glycin zersetzt.

Am bequemsten erhält man das Fibroïn aus Rohseide, indem man dieselbe mit kalter Natronlauge behandelt, die farblos gewordene nach etwa

18 Stunden abpresst, vollständig auswäscht und sie hierauf mit verdünnter Salzsäure behandelt. Der Rückstand ist Fibroïn.

Spongin ist eine ähnliche im Badeschwamm enthaltene Substanz, die aber bei der Zersetzung mit Schwefelsäure Glycin und Leucin, aber kein Tyrosin liefert. Spongin.

Conchiolin, bleibt beim Behandeln der Muschelschalen mit Salzsäure als eine glänzende filzig verwebte Masse zurück, unlöslich in Wasser, Weingeist und Aether, beim Kochen mit Wasser keinen Leim liefernd. Conchiolin.

Seidenleim. Sericin: $C_{15}H_{25}N_5O_8$. Wird erhalten, indem man Seide längere Zeit unter starkem Drucke mit Wasser auskocht, wobei der Seidenleim in Lösung geht. Leimähnliche, gelblich durchscheinende, in kaltem Wasser leicht lösliche Masse. Die essigsaure Lösung giebt mit Ferrocyankalium einen grünlichen Niederschlag, die wässerige Lösung wird durch Alkohol, Gerbsäure, Bleiessig, salpetersaures Quecksilberoxydul und Zinnchlorid gefällt. Durch Schwefelsäure entsteht aus Seidenleim neben Leucin und Tyrosin die dem Glycin ähnliche Glyceraminsäure (Serin): $C_3H_7NO_3$. Seidenleim.

Schleimstoff. Mucin. Mit diesem Namen bezeichnet man gewisse, aus schleimigen thierischen Flüssigkeiten gewonnene Albuminoide. Am genauesten studirt ist das Mucin aus dem schleimig-zähen Inhalt einer Balggeschwulst, und jenes aus dem Schleime der Weinbergschnecke. Zusammensetzung und Eigenschaften beider Mucine zeigen aber nicht unbedeutende Abweichungen. Das Mucin besitzt im hohen Grade die Eigenschaft, den Flüssigkeiten, in welchen es sich, wenn auch in geringer Menge aufgelöst befindet, eine zähe klebrige, stark fadenziehende Consistenz zu verleihen. Seine Lösung gerinnt beim Kochen nicht, wohl aber durch Zusatz von Alkohol. Essigsäure erzeugt einen im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslichen Niederschlag, Mineralsäuren fällen den Schleimstoff ebenfalls aus seinen Lösungen, im Ueberschuss der Säure löst sich aber der Niederschlag wieder auf. Die salzsaure Lösung wird durch Ferrocyankalium nicht gefällt, auch Gerbsäure und Quecksilberchlorid giebt keine Fällung. Die Lösungen des Schleimstoffs drehen die Polarisationsebene des Lichtes nach links. Beim Kochen mit Schwefelsäure liefert er Leucin und Tyrosin. Schleimstoff.

Alphabetisches Register.

A.

C.

D.

E.

F.

G.

H.

I.

J.

K.

L.

M.

P.

Q.

T.

Berichtigungen.

S. 39 Z. 7 v. o. lies $C_2H_3OCl + 2KHO = KCl + C_2H_3KO_2 + H_2O$ statt $C_2H_3OCl + KHO = KCl + C_2H_3KO_2$.

„ 44 „ 3 v. o. l. C_2H_3O st. C_5H_3O.

„ 125 „ 21 v. u. l. C_3H_8O st. $C_3H_8O_2$.

„ 130 „ 18 v. u. l. $CH_3-\underset{OH}{\overset{CH_3}{C}}-CH_3$ st. $CH_3-\underset{COH}{\overset{CH_3}{C}}-CH_3$.

„ 134 „ 10 v. o. l. C_3H_7 st. CH_7.

„ 137 „ 10 v. u. l. $C_8H_{18}O + 2O = C_8H_{16}O_2 + H_2O$ st. $C_7H_{16}O + 2O = C_7H_{14}O_2 + H_2O$.

„ 139 „ 17 v. o. l. $C_{16}H_{33}OH$ st. $C_{16}H_{34}OH$.

„ 142 „ 9 v. u. l. Propionsäure st. Essigsäure.

„ 145 „ 12 v. u. l. $\begin{matrix}CH_2Na\\ |\\ CO_2C_2H_5\end{matrix} + H$ st. $\begin{matrix}CH_2Na\\ |\\ CO_2C_2H_5\end{matrix}$.

„ 162 „ 9 v. o. l. CO st. CO_2.

„ 165 „ 4 v. o. l. $\begin{matrix}CH_3\\ |\\ CH_2\\ |\\ CH_2\\ |\\ COOH\end{matrix}$ st. $\begin{matrix}CH_3\\ |\\ CH_2\\ |\\ CH_2\\ |\\ COOK\end{matrix}$.

„ 168 „ 10 v. u. l. $\begin{matrix}CH_3 \quad CH_3\\ \diagdown \; \diagup\\ CO\end{matrix}$ st. $\begin{matrix}CH \quad CH_3\\ \diagdown \; \diagup\\ CO\end{matrix}$.

„ 242 „ 9 v. o. l. $C_5H_{13}NO$ st. $C_5H_{13}NO_2$.

„ 242 „ 19 v. o. l. $C_2HO\{N(CH_3)_3OH$ st. $C_2H_2O\begin{cases}OH\\ N(CH_3)_3OH\end{cases}$.

„ 254 letzte Zeile l. $C_8H_{16}\begin{cases}OH\\ OH\end{cases}$ st. $C_{18}H_{10}\begin{cases}OH\\ OH\end{cases}$.

„ 305 letzte Zeile l. Chlorkalium st. Chlorcalcium.

„ 326 Z. 8 v. o. l. $C_nH_{2n-2}O_2$ st. $C_4H_{2n-2}O_2$.

„ 336 „ 11 v. u. l. $C_3H_7ClSO_4$ st. $C_3H_7SO_4$.

„ 339 „ 8 v. o. l. aus st. an.

„ 371 „ 11 v. u. l. $(COOC_2H_5)_2$ st. $(COC_2H_5)_2$.

